N° d'ordre : 258

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.

A. O. 3138

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René LAPOUYADE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN PHYSICO-CHIMIE STRUCTURALE

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

ÉTUDE DE L'EFFET PÉRI ET DE LA RÉACTIVITÉ PHOTOCHIMIQUE EN SÉRIE ANTHRACÉNIQUE

Soutenue le 28 avril 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen ..... *Président.*

J. RIGAUDY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris .....

R. LALANDE, Professeur..... } *Examinateurs*

J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur...

H. BOUAS-LAURENT, Professeur....

— 1969 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547320_0024

N° d'ordre : 258

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.

A. O. 3138

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René LAPOUYADE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
DOCTEUR EN PHYSICO-CHIMIE STRUCTURALE
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

ÉTUDE DE L'EFFET PÉRI ET DE LA RÉACTIVITÉ PHOTOCHIMIQUE EN SÉRIE ANTHRACÉNIQUE

Soutenue le 28 avril 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen ..... *Président.*
J. RIGAUDY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris ..... } *Examinateurs*
R. LALANDE, Professeur ..... } *Examinateurs*
J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur ... } *Examinateurs*
H. BOUAS-LAURENT, Professeur .... } *Examinateurs*

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX

F A C U L T E des S C I E N C E S

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Melle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs :

M. BRUS ..... Chimie
M. AVEL ..... Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET ..... Physique générale
M. ROGER ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. SCHOELLER ..... Géologie
M. DAVID ..... Physiologie végétale
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie
M. PANOUSE ..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale

M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
Melle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc).
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Melle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale

M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N. ..... Informatique

Maître de conférences honoraire :

M. de PUYMALY

Maîtres de Conférences :

M. RIBEREAU-GAYON Pascal ..... Chimie oenologie
Melle DUTRIEU ..... Physiologie animale
Mme PETIT ..... Physique
M. BERNET ..... Génétique
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. MOYES ..... Géologie
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. SARDOS ..... Physique
M. DUMERY ..... Mécanique
M. GARNIER ..... Biophysique
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. DRESS ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. DE MAHTAN ..... Mathématiques
M. ABGRALL ..... Physique théorique
M. MINNAERT ..... Physique théorique

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

A MA FEMME

Pour sa présence et son aide

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

A MONSIEUR LE DOYEN Raymond C A L A S

Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

A MONSIEUR Henri B O U A S - L A U R E N T

Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Monsieur le Professeur CALAS, Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux, m'a accueilli dans son laboratoire et il me fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui en exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur BOUAS-LAURENT a eu la charge de m'initier à la recherche. Il m'a guidé et encouragé sans relâche tout au long de ce travail.
Qu'il trouve ici l'assurance de ma profonde gratitude, tant pour la direction scientifique qu'il a assurée que pour les marques de confiance et d'amitié qu'il m'a toujours témoignées.

Monsieur le Professeur RIGAUDY a suivi nos travaux avec attention et nous a apporté de judicieuses suggestions. Il me fait l'honneur de venir de Paris pour juger mon travail.
Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à adresser à Messieurs les Professeurs LALANDE et JOUSSOT-DUBIEN mes plus sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon Jury de thèse, ainsi que pour la mise à notre disposition, tout au long de ce travail, de divers appareils de leurs laboratoires.

Messieurs les Professeurs BOTHOREL, LEMANCEAU et MAURET et leurs collaborateurs nous ont toujours prodigué les meilleurs conseils et ils nous ont permis d'utiliser les diverses techniques de leurs services.
Je les en remercie bien sincèrement.

Au début de ce travail, Madame MOULINES m'a fait profiter de son expérience et de sa compétence toute particulière dans le domaine de la synthèse organique.
Je lui en suis profondément reconnaissant.

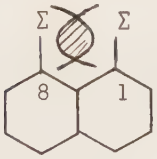
Mademoiselle FOREL, Messieurs MOULINES et DEDIER nous ont accordé de fructueux entretiens au cours desquels ils nous ont fait profiter de leurs vastes connaissances dans les domaines de l'infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire.
Je leur en exprime ma vive gratitude.

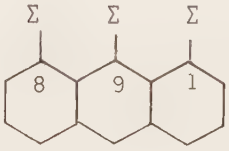
J'ai toujours trouvé auprès de mes camarades de laboratoire une aide spontanée et amicale qui s'est particulièrement affirmée lors de la réalisation de ce mémoire.
Je les en remercie vivement.

Je ne saurais oublier de remercier Madame DUPUY pour la part qu'elle a prise à la confection de cet ouvrage.

INTRODUCTION

On appelle effet péri l'interaction entre substituants situés sur les sommets voisins d'un côté commun dans les hydrocarbures aromatiques polycycliques, par exemple sur les sommets 1 et 8 du naphtalène ou 1 et 9 de l'anthracène.





Alors que ce type d'interaction a été amplement étudié en série naphtalénique *(1)* peu de travaux lui ont été consacrés en série anthracénique.

Or le noyau anthracénique constitue un substrat idéal pour l'examen de ces effets de proximité entre groupes non liés parce qu'il peut donner lieu à un double effet péri (il existe trois liaisons C_{Ar}-Σ théoriquement parallèles) et parce qu'on peut en observer l'influence sur la réactivité photochimique. De plus, la synthèse de modèles paraissait aisément accessible, ce qui n'est pas toujours le cas pour les autres hydrocarbures.

La distance entre les carbones péri est d'environ 2,40 Å soit approximativement la distance de van der Waals entre deux atomes d'hydrogène. Il existe donc théoriquement une faible interaction dès qu'on

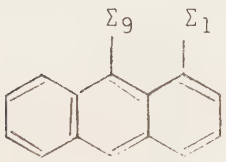
---

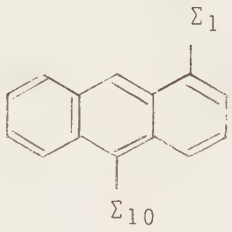
(1) Mise au point de V. BALASUBRAMANIYAN, Chem. Rev., 1966, 66, 567-641.

substitue un hydrogène sur ces positions . En réalité, l'effet ne se manifeste qu'à partir d'un certain seuil de contrainte stérique.

En série anthracénique, parmi les différentes méthodes permettant de mettre en évidence l'interaction entre groupes, la spectroscopie d'absorption ultraviolette semblait particulièrement convenir en raison de la sensibilité à l'effet des substituants de la bande correspondant à la première transition électronique.

Pour mettre en évidence les faibles interactions, nous avons comparé des isomères dont les substituants, en l'absence d'interférence, auraient dû provoquer le même décalage bathochrome : par exemple, les dérivés 1,9 et leurs isomères 1,10.





Pour des raisons qui seront exposées en détail dans le chapitre consacré à l'absorption ultraviolette, nous avons choisi des substituants à symétrie cylindrique (C≡N, Cl) ou peu conjugables (les groupes alkyles).

La première partie de notre travail a été consacrée à la synthèse des modèles dont la plupart n'étaient pas connus.

Pour accéder aux dérivés disubstitués en -1,9 et -1,10 nous avons opté pour la voie la plus directe qui consiste en la réduction sélective d'anthraquinones, substituées en 1, en anthrones ; celles-ci, sous l'action d'organométalliques, sont transformées en dihydroanthranols qui subissent une déshydratation de type 1-4 pour conduire aux dérivés anthracéniques correspondants. Toutefois, lorsque la tension en péri est très

forte, on pouvait s'attendre à ce que la déshydratation de l'alcool intermédiaire suive un cours différent.

Les nitriles ont été préparés par cyanuration des dérivés chlorés.

Un certain nombre de composés trisubstitués ont été obtenus par substitution en méso de dérivés disubtitués en 1-4.

L'établissement des structures a exigé, parfois, la détermination de moments dipolaires.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous avons utilisé diverses méthodes physicochimiques pour l'examen des interactions entre les groupes non liés.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons systématiquement comparé le déplacement du spectre d'absorption ultraviolette des isomères (1,9 et 1,10 ou 1,8,9 et 1,8,10) d'une série de couples. Nous avons été amené aussi à comparer plusieurs alkyl-9 anthracènes substitués ou non en 1. Dans tous les cas, l'interaction en péri entraîne un effet bathochrome qu'on peut interpréter, en grande partie, par une déformation moléculaire.

Les valeurs de l'anisotropie optique moléculaire, mesurée à l'aide de la diffusion Rayleigh dépolarisée, suivent, comme l'absorption ultraviolette, une règle d'additivité lorsqu'on passe, par exemple, des dérivés benzéniques monosubstitués aux polysubstitués. L'anisotropie optique moléculaire est également très sensible aux déformations géométriques et aux variations de conjugaison dans les systèmes aromatiques. Faisant appel à des propriétés différentes de la molécule, par rapport à l'absorption ultraviolette, elle pouvait nous apporter des renseignements supplémentaires sur la nature de l'interaction entre substituants en péri.

Nous avons essayé de détecter les interactions de van der Waals, les effets de champ et d'anisotropie magnétique par la résonance magnétique nucléaire en considérant les déplacements chimiques des protons

soumis à la contrainte stérique. Dans ce cas, des inéquivalences magnétiques traduisent, pour certains groupes,l'empêchement à la libre rotation et nous avons cherché à les mettre en évidence.

Enfin, en spectroscopie infrarouge, on s'est attaché, plus particulièrement, à suivre les variations de fréquence des vibrations de valence $\nu_{(CH_3)}$ et $\nu_{(C\equiv N)}$ qui devaient permettre de préciser la conformation du méthyle et la nature de l'interaction subie par le groupe CN.

Deux aspects de la réactivité chimique des composés péri-substitués ont fait l'objet de la troisième partie de notre travail.

Ayant montré que les chloro-1 alkyl-9 anthracènes devaient être légèrement déformés, on pouvait penser que leur vitesse de cyanuration serait différente de celle du chloro-1 méthyl-10 anthracène exempt de tension. Pour les mêmes raisons, nous avons été retenu par le problème de la réactivité des cyano-1 alkyl-9 et cyano-1 méthyl-10 anthracènes ainsi que d'autres nitriles anthracéniques.

L'effet péri a été également abordé sous l'angle photochimique dans la quatrième partie.

Malgré la complexité du mécanisme de la photodimérisation on pouvait émettre l'hypothèse que dans la mesure où on compare des composés très voisins, les différences de vitesse de formation des photodimères dépendent surtout des effets électronique et stérique dans les monomères.

Les résultats observés nous ont permis de souligner l'importance de l'effet stérique, notamment pour les chloro-1 alkyl-9 anthracènes dans lesquels la tension en péri défavorise la photodimérisation et facilite la photooxydation. Le chloro-1 isopropyl-9 anthracène ne se laisse pas photodimériser, seul ou en mélange avec l'anthracène.

Ces observations nous ont amené à réexaminer plusieurs expériences négatives de photodimérisation attribuées à des causes électronique

ou stérique *(1)* et à tenter des photodimérisations croisées. Ceci posait le problème de la compétition entre photodimérisation vraie et photodimérisation croisée en relation avec la stabilisation de l'excimère ou de l'excimère mixte (exciplexe) intermédiaire. C'est ainsi que le diméthyl-9,10 anthracène, impropre à se photodimériser seul, conduit aisément à divers photodimères mixtes, notamment avec le cyano-9 anthracène. Cette dernière réaction a été particulièrement étudiée en vue de montrer l'importance de l'interaction donneur-accepteur dans l'état excité.

Nous avons aussi cherché à distinguer éventuellement la photoréactivité des isomères-1,9 et -1,10 dans l'état solide, ce qui nous a conduit à examiner les relations entre fluorescence et structure cristalline et à élargir cette étude à d'autres dérivés.

Enfin, au cours des essais de photodimérisation croisée, nous avons obtenu un photodimère assez thermostable et assez soluble pour se prêter à l'étude de la réactivité chimique dont certains aspects n'avaient pas été abordés jusqu'à présent. Nous avons notamment envisagé la substitution électrophile sur les noyaux latéraux.

Le plan de notre étude sera le suivant :

METHODES PHYSIQUES

PREMIERE PARTIE - SYNTHESE DES MODELES ET DETERMINATION DE STRUCTURE

I - Préparation des anthrones
II - Action des organométalliques sur les anthrones
III - Cyanuration des dérivés halogénés aromatiques
IV - Dérivés trisubstitués

---

(1) R. CALAS et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., 1960, 144

DEUXIEME PARTIE - ETUDE PHYSICOCHIMIQUE

I - Spectroscopie d'absorption ultraviolette
II - Etude en résonance magnétique nucléaire
III - Spectroscopie infrarouge
IV - Diffusion Rayleigh dépolarisée
V - Moments dipolaires

TROISIEME PARTIE - REACTIVITE CHIMIQUE

I - Dérivés chlorés
A/ Cyanuration comparée
B/ Organomagnésiens
II - Nitriles
A/ Hydrolyse basique
B/ Réduction

QUATRIEME PARTIE - REACTIVITE PHOTOCHIMIQUE DES MONOMERES ET CHIMIE DES PHOTODIMERES

- Mécanisme de la photodimérisation
- Etude en série anthracénique
- Conditions expérimentales - Considérations générales.

I - Photodimérisation vraie en solution
II - Photodimérisation croisée
III - Photodimérisation à l'état solide
IV - Réactivité du système tétrabenzotricyclododécane.

METHODES PHYSIQUES

I - CONSTANTES PHYSIQUES

Les points de fusion sont pris à 1'aide du banc chauffant Kofler, entre 60 et 250°C, au bloc Maquenne pour des températures supérieures et au bain de mercure pour les températures inférieures. Les valeurs obtenues ne sont pas corrigées.

II - CHROMATOGRAPHIE

1°) En phase vapeur (CPV)

La faible volatilité des composés anthracéniques explique qu'on n'ait pu utiliser cette technique que récemment, depuis que des appareils, qui fonctionnent à des températures suffisamment élevées, sont disponibles sur le marché. Nous avons utilisé un chromatographe F et M, modèle 810, équipé de colonnes de 2 m (diamètre 0.32 cm), fonctionnant avec l'hélium comme gaz vecteur dans les conditions suivantes : pression : 4 kg, débit : 0,400litre/mn; la température de la chambre d'injection est d'environ 300°, celle du détecteur (catharomètre) de 290°.

Les colonnes utilisées sont, la plupart du temps, préparées à partir d'un support de "Kieselguhr" et de 20% en poids de silicones

DC 410 (spéciales pour températures élevées) comme phase stationnaire. La température d'utilisation du four est en général voisine de 250° .

Cette technique qui s'est avérée très utile, pour contrôler la pureté des composés ainsi que pour les dosages dans un mélange, provoque parfois des dégradations de composés peu stables à ces températures, aussi la chromatographie en couche mince en est le complément analytique indispensable.

2°) Sur colonne

La chromatographie d'adsorption sur colonne à température ordinaire a été, avec la cristallisation, la technique principale de séparation des produits de réactions. Les colonnes utilisées sont de dimensions variables.

Pour une colonne de 30cm de haut (diamètre 18mm), on utilise environ 30 g d'alumine pour séparer 1 g de mélange, par exemple, de dérivés chlorés et de nitriles. La quantité de support nécessaire peut être, proportionnellement, beaucoup plus grande dans le cas de composés difficiles à séparer. Il n'est pas rare que de nombreuses chromatographies soient nécessaires pour obtenir les composés purs.

Il faut concentrer au maximum la solution à chromatographier pour que la zone occupée par la solution soit petite par rapport à la longueur de la colonne.

La succession des solvants de développement nécessaires à l'élution des composés est la suivante : (série de TRAPPE modifiée)

pentane, pentane-tétrachlorure de carbone (1:1 en volume), tétrachlorure de carbone, tétrachlorure de carbone-benzène (1:1), benzène (ou toluène), éther.

On utilise éventuellement d'autres éluants.

- Il est nécessaire d'opérer à l'obscurité : les composés anthracéniques divisés sur alumine sont très sensibles à l'oxydation catalysée par les rayons ultra-violets. Dans le cas de l'anthracène, E. VOYATSAKIS et ses coll. *(1)* ont isolé de l'anthraquinone, et, selon les conditions, de l'alizarine ou de la chrysazine et même de la quinizarine.

- Les supports que nous avons utilisés sont les suivants :

  - l'alumine "Merk", standardisée selon Brockmann, d'activité II ou III. Elle convient pour la séparation des dérivés anthracéniques méthylés ou chlorés ou des nitriles. Si l'on ajoute l'alumine à une solution d'acide picrique (10% du poids d'alumine) et qu'on évapore soigneusement le solvant, on obtient un support très efficace pour séparer les dérivés anthracéniques (qui se complexent avec l'acide picrique et sont donc fortement retenus) des composés non anthracéniques (dihydro-9,10 anthracènes, etc...).
    Pour éviter d'entraîner l'acide picrique par élution, on remplit le quart inférieur de la colonne d'alumine pure puis on ajoute le support complexant. Les couches d'alumine retiennent plus fortement l'acide picrique élué que les dérivés polycycliques à séparer.

  - le gel de silice "Merck", surtout pour les dérivés très sensibles à l'oxydation comme les anthrones et les anthraquinones.

  - le florisil (Touzart et Matignon) dans le cas de cétones et d'alcools (certaines anthrones).

III - MOMENTS DIPOLAIRES

Ils ont été déterminés, en solution diluée, dans un solvant non polaire, et à température constante, selon la méthode proposée par P.

---

(1) E. VOYATSAKIS, D. JANNAKOUDAKIS, Th. DORFMüLLER et C. SIPITANOS - C.R. Acad. Sc. 1959 - a - 249, 1756
b - 250, 112

MAURET (Thèse Toulouse, 1952). Cette méthode a été confrontée en de nombreuses occasions à la méthode classique, et chaque fois a donné des résultats tout à fait concordants.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'effectuer des mesures de différence de densité, toujours délicates, comme dans la méthode classique. On doit cependant déterminer des différences d'indice. Nous avons pour cela utilisé un réfractomètre Pulfrich.

Pour la mesure des constantes diélectriques, on a utilisé un dipolmètre, modèle DM01, combiné avec une cellule de mesure type DFL 1 (F. OEHME et H. WIRTH). En prenant comme solvant le benzène à 25°C (purifié selon les méthodes habituelles) qui présente les constantes physiques attendues (ε, d, n) et en appelant :

f_2 : la concentration molaire du soluté

δ : la différence de constante diélectrique solution - solvant

Δ : la différence d'indice solution - solvant

la formule suivante donne directement la valeur du moment dipolaire du soluté :

$$\mu^2 = 0{,}719 \frac{\delta}{f_2} - 2{,}183 \frac{\Delta}{f_2} - 0{,}168 \frac{\delta^2}{f_2} + 0{,}0214$$

Pour chaque substance, trois solutions, au minimum, ont été préparées à des concentrations différentes pour les mesures de constante diélectrique, f_2 variant de 0.001 à 0.005 et trois autres solutions plus concentrées, autant que possible, pour les mesures d'indice.

On calcule alors les termes moyens $(\frac{\delta}{f_2})_m$ et $(\frac{\Delta}{f_2})_m$, qui, reportés dans la formule écrite plus haut permettent de calculer le moment dipolaire correspondant.

En collaboration avec Melle DAVID, le moment dipolaire du chloro-1 méthyl-9 anthracène a été déterminé également par la méthode clas-

sique d'HALVERSTADT-KUMLER (J. amer. chem. Soc. 1942, 64, 2988).

IV - SPECTOGRAPHIE ULTRAVIOLETTE

La plupart des spectres ont été effectués, point par point, à l'aide d'un spectrophotomètre électronique JOBIN et YVON, modèle Maroc II.

Nous avons, également, utilisé un spectrophotomètre enregistreur BECKMAN DK_2A mis à notre disposition par M. le Professeur JOUSSOT-DUBIEN.

V - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les spectres de routine ont été enregistrés sur des appareils PERKIN-ELMER 237 ou 457, à partir de pastilles de KBr, conc. ≃ 1%.

L'étude de la vibration de valence $\nu_{C\equiv N}$ a été effectuée sur un spectromètre PERKIN-ELMER 112 armé d'un prisme de LiF. Les bandes de l'oxyde de carbone ont été prises comme référence.

Un spectromètre LEITZ, double faisceau, équipé de prismes ou de réseaux a également été utilisé par P. MUSCAT pour compléter cette étude.

VI - DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE (D R D)

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Monsieur le Professeur BOTHOREL. La technique utilisée a été décrite par BOTHOREL et ses coll. (J. Chim. Phys., 1962, 215-231).

VII - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN A60

ou PERKIN-ELMER R12 qui fonctionnent sur 60 MHz. Dans la plupart des cas, les déplacements chimiques sont mesurés directement, après vérification de la linéarité du balayage du champ et en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne.

Monsieur le Professeur LEMANCEAU a mis à notre disposition le spectromètre VARIAN HA 100 pour certains problèmes particuliers.

VIII - SPECTROMETRIE DE MASSE

Les spectres de masse ont été effectués par M. G. BOURGEOIS sur un spectromètre A E I, type M.S. 12, appartenant à l'Institut du Pin.

Les produits étant solides et non volatils, leurs spectres ont été obtenus par l'intermédiaire du système d'introduction directe.

P R E M I E R E P A R T I E

SYNTHESE DES MODELES & DETERMINATION DE STRUCTURE

Pour les raisons signalées dans l'introduction, nous nous sommes efforcé d'obtenir les dérivés anthracéniques disubstitués en 1 et 9 (ou trisubstitués en 1, 8, 9) et leurs isomères 1,10 (ou 1, 8, 10).

Plutôt que la synthèse directe très longue et peu rentable (5 à 7 étapes) (1a,b), nous avons choisi de réduire directement les anthraquinones substituées en 1 (ou 1,8) 1 en anthrones 2 : l'addition d'organométalliques à celles-ci devait nous conduire aux anthracéniques correspondants 3 *(fig. 1)*.

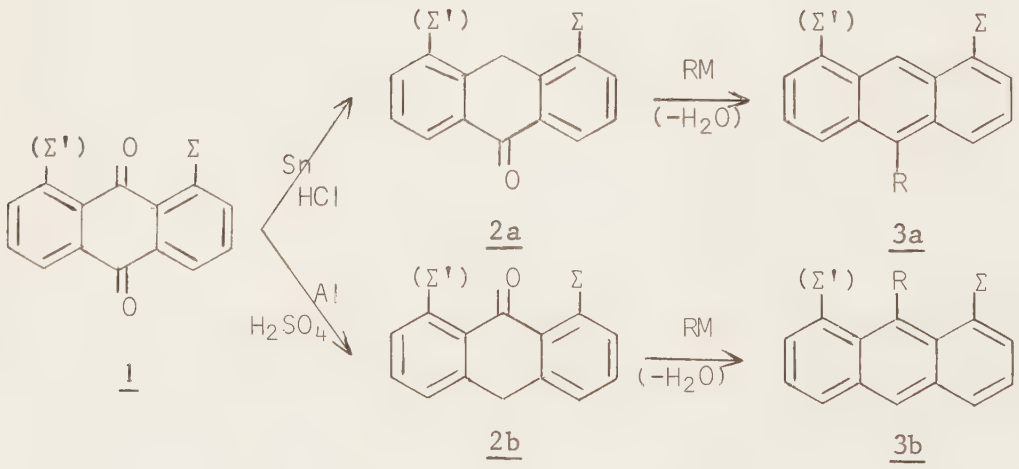


Fig. 1

C H A P I T R E I

PREPARATION DES ANTHRONES *(1)*

La difficulté réside dans la recherche de réactifs qui réduisent sélectivement l'un des deux carbonyles des anthraquinones.

La réduction de celles-ci avait déjà été effectuée par l'hydrogène moléculaire (en présence de catalyseurs) (3a,b), l'hydrosulfite (4) ou divers métaux en milieu acide comme l'étain, l'aluminium, le cuivre (1b,c, 5a) et le zinc en milieu alcalin (6).

Après quelques essais préliminaires, nous avons décidé de réduire les anthraquinones substituées en 1 *(fig. 1)* par l'aluminium et l'acide sulfurique ; on obtient ainsi, généralement, une bonne proportion d'anthrone substituée en 1, 2b, que l'on sépare de son isomère par cristallisation ou, plus souvent, par chromatographie sur colonne avec un support et un éluant convenables *(2)*.

Dans le cas de la chloro-1 anthraquinone 1 (Σ=Cl, Σ'=H) la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique *(3)* conduit au mélange des

---

(1) Une partie de ce travail a été effectuée en collaboration avec P. MUSCAT(2)

(2) Le tétrachlorure de carbone, notamment, doit être utilisé avec précaution car il réagit avec les anthrones sur colonne d'alumine (7)

(3) L'aluminium réduit plutôt le carbonyle en 10, l'étain celui en 9; on n'a pas encore trouvé d'explication suffisante à ce phénomène.

deux anthrones où prédomine celle substituée en 4, 2a. On a ainsi pu obtenir, après chromatographie sur florisil, la chloro-1 anthrone-10 pure.

Nous allons, maintenant, discuter la préparation des diverses anthrones séparément.

1°) Chloroanthrones

Les chloroanthrones, 2a et 2b, (Σ=Cl, Σ'=H), ainsi que les deux dichloro-1,8 anthrones, 2a et 2b ($\Sigma=\Sigma'$=Cl) *(fig. 1)* ont été préparées selon la méthode de E. de BARRY BARNETT et M.A. MATTHEWS (5).

a) La chloro-1 anthrone-9, 2b, (Σ=Cl, Σ'=H) a été obtenue avec un bon rendement par réduction de la chloro-1 anthraquinone 1 par l'aluminium et l'acide sulfurique:

- son spectre infrarouge et son point de fusion sont identiques à ceux d'un échantillon synthétisé en cinq étapes par E.D. BERGMAN *(1)* (1b).

- un mélange à parties égales, des deux échantillons n'entraîne pas une diminution du point de fusion .

- le moment dipolaire est en accord avec la formule proposée (tableau I) .

- le spectre RMN montre bien l'absence totale de l'isomère - 1,10 .

- le spectre d'absorption ultraviolette est très voisin de celui de l'anthrone. Une solution dans le cyclohexane conduit à une courbe d'absorption à 2 maximums, λ(Å) (log ε) : 2625 (4,33), 3040 (3,65) .

b) Par réduction de la chloro-1 anthraquinone, dissoute dans l'acide acétique, par l'étain et l'acide chlorhydrique on obtient le mélange des deux

---

(1) Nous sommes reconnaissant au Professeur E.D. BERGMAN pour l'envoi d'échantillons de chloro-1 anthrone - 9 et 10.

chloroanthrones 2a et 2b, alors que E. de BARRY BARNETT (5) pensait avoir obtenu l'isomère 2a pur.

On a déterminé le pourcentage des deux isomères, à partir du produit brut de la réaction, à l'aide des moments dipolaires (tableau I); on calcule ainsi 65% de 2a et 35% de 2b. Par RMN, le dosage conduit à 70% de 2a et 30% de 2b.

T A B L E A U I

Composé	Réf	μ(D) exp.	Composé	μ(D) calc.	μ(D) exp.
Anthrone	8	3,50	Chloro-1 anthrone - 9	5,10	4,60
Chlorobenzène		1,59	(chloro-1 anthrone-10) produit brut	1,91	3,10

Du mélange ainsi obtenu, il est pratiquement impossible par des cristallisations répétées, dans divers solvants, d'obtenir pure l'une des anthrones. La chromatographie sur alumine ou gel de silice, même à l'abri de la lumière, altère les anthrones (7), mais sur florisil on élue en tête de colonne la chloro-1 anthrone-10 2a qui se révèle identique (fusion, fusion du mélange, IR) à un échantillon synthétisé en cinq étapes par E.D. BERGMAN (1b).

Le spectre UV d'une solution dans le cyclohexane est voisin de celui de l'anthrone, λ(Å) (log ε) des deux maximums : 2625 (4,35), 3000 (3,61) .

c) Par réduction de la dichloro-1,8 anthraquinone, selon les deux voies précédentes, on obtient les dichloro-1,8 anthrones -9 et -10 dont les points de fusion sont identiques à ceux signalés par E. de BARRY BARNETT et M.A.

MATTHEWS (5b). Le contrôle de leur pureté a pu être effectué par R M N; le signal du groupe méthylène avec deux chlores en péri étant déplacé vers les champs faibles de 0,45 ppm par rapport à celui de son isomère (solution à 5% dans le benzène) (cf. tableau II).

2°) Réduction de la méthyl-1 anthraquinone

La méthyl-1 anthraquinone, obtenue par cyclisation de l'acide (orthométhylbenzoyl)-2 benzoïque (9) conduit, lors de la réduction par l'aluminium et l'acide sulfurique aux méthyl-1 anthrones -9 et -10, dans les proportions respectives 3/1, comme l'atteste le spectre RMN.

Une chromatographie sur gel de silice (solvant et éluant : CCl_4) permet d'obtenir la méthyl-1 anthrone -9. Rendement : 39% à partir de la méthyl-1 anthraquinone.

La méthyl-1 anthrone -9 est caractérisée par :

- l'analyse centésimale
- le spectre ultraviolet
- la bande de vibration $\nu_{C=O}$ à 1666cm^{-1} (2)
- le spectre RMN (tableau II) : les déplacements chimiques des protons méthyléniques sont en accord avec les valeurs attribuées par N.S. BHACCA (10), grâce à un effet de solvant sur le produit brut de réduction de la méthyl-1 anthraquinone par l'étain et l'acide chlorhydrique; par ce mode de réduction, la proportion des méthyl-1 anthrone-9 et méthyl-1 anthrone -10 formées est de 2/3.

- la transformation en diméthyl-1,9 anthracène, déjà préparé selon une autre voie par H. BOUAS-LAURENT et F. MOULINES (9) .

3°) Réduction de la fluoro-1 anthraquinone

La fluoro-1 anthraquinone a été préparée par diazotation de l'amino-1 anthraquinone, formation du fluoborate de diazonium et décomposition. (11)

La réduction par l'aluminium et l'acide sulfurique de la fluoro-1 anthraquinone conduit à un produit brut assez peu soluble, ce qui ne permet pas un dosage des deux fluoro-1 et-4 anthrones par RMN. On observe un seul pic à 3,50 ppm (C_6H_6) ou 4,06 ppm ($HCCl_3$) qui est vraisemblablement dû au CH_2 aliphatique de la fluoro-1 anthrone-9 (l'effet de solvant C_6H_6 / $HCCl_3$ se traduisant par une importante différence de déplacement chimique, le groupe CH_2 ne doit pas être en interaction avec un groupe polaire (10) comme il le serait dans le cas de la fluoro-1 anthrone-10.)

De plus, l'action de l'iodure de méthylmagnésium (voir plus loin) conduit respectivement aux fluoro-1 méthyl-9 et -10 anthracènes dans le rapport 8/1.

4°) Hydroxy-1 anthrone

L'hydroxy-1 anthraquinone, réduite par l'aluminium et l'acide sulfurique, conduit à l'hydroxy-1 anthrone-9 pure (52%), F : 142 - 143° après chromatographie sur florisil (littérature : 140 - 141°) (12).

Ce composé avait déjà été préparé par réduction catalytique, de l'hydroxy-1 anthraquinone, au nickel, sous pression (70 à 80 atm) et à 200°. Mais cette méthode est délicate ; il est indispensable d'utiliser très peu de nickel.

Les spectres RMN et IR du composé que nous avons obtenu sont en bon accord avec la formule de l'hydroxy-1 anthrone -9 (2).

T A B L E A U II

Nom des composés	Déplacements Chimiques : δ ppm					
	CH_2			CH_3		
	$DCCl_3$	C_6H_6	$\Delta\delta$ $DCCl_3$-C_6H_6	$DCCl_3$	C_6H_6	$\Delta\delta$ $DCCl_3$-C_6
Méthyl-1 anthrone -9 *(1)*	4,27	3,64	0,63	2,83	2,94	-0,11
Méthyl-1 anthrone-10 *(1)*	4,09	3,42	0,67	2,39	1,88	+0,51
Méthyl-1 anthrone -9	4,32			2,83		
Chloro-1 anthrone -9	4,28	3,60	0,68			
Chloro-1 anthrone-10	4,21	3,82	0,39			
Dichloro-1,8 anthrone-9	4,16	3,26	0,90			
Dichloro-1,8 anthrone-10	4,14	3,70	0,44			
Hydroxy-1 anthrone -9	4,28	3,65	0,63			

Appareil : VARIAN A60 - Réf. interne : TMS (δ=o)

Remarques

1) Comme l'ont observé N.S. BHACCA et coll. (10) dans le cas, notamment, du mélange des méthylanthrones, lorsque des protons sont en péri d'un groupe polaire (par exemple, CH_3 dans la méthyl-1 anthrone-9, CH_2 dans la chloro-1 anthrone-10 et la dichloro-1,8 anthrone-10), la différence de leur déplacement chimique, lorsque l'on passe d'un solvant polaire à un solvant peu polaire, est beaucoup plus faible que dans le cas des isomères où ces protons se trouvent dégagés de toute interaction intramoléculaire (méthyl-1 anthrone-10, chloro-1 et dichloro -1,8 anthrones-9).

2) Comme nous le verrons dans le chapitre consacré à l'étude RMN (mais dans le cas de dérivés anthracéniques), on peut noter que la présence de substituants (CH_3, OH, un Cl ou deux Cl) en péri du groupe méthylène des anthrones correspondantes déplace vers les champs faibles le signal de résonance de ces protons dans le cas de solutions dans un solvant peu polaire (benzène).

---

(1) Réf. 10

C O N C L U S I O N

La réduction par l'aluminium et l'acide sulfurique d'anthraquinones substituées en α, suivie parfois d'une chromatographie du produit brut sur un support et avec un éluant appropriés, permet d'atteindre aisément certaines anthrones substituées en 1 correspondantes (cf tableau III).

Cette technique, qui met en jeu des réactifs bon marché, a l'avantage de la simplicité. Les résultats sont généralement reproductibles à condition d'opérer dans des limites strictes de température.

Pour les anthrones signalées dans le tableau suivant, le rendement est relativement satisfaisant. De toutes façons, il est largement supérieur à celui d'une synthèse totale .

T A B L E A U III

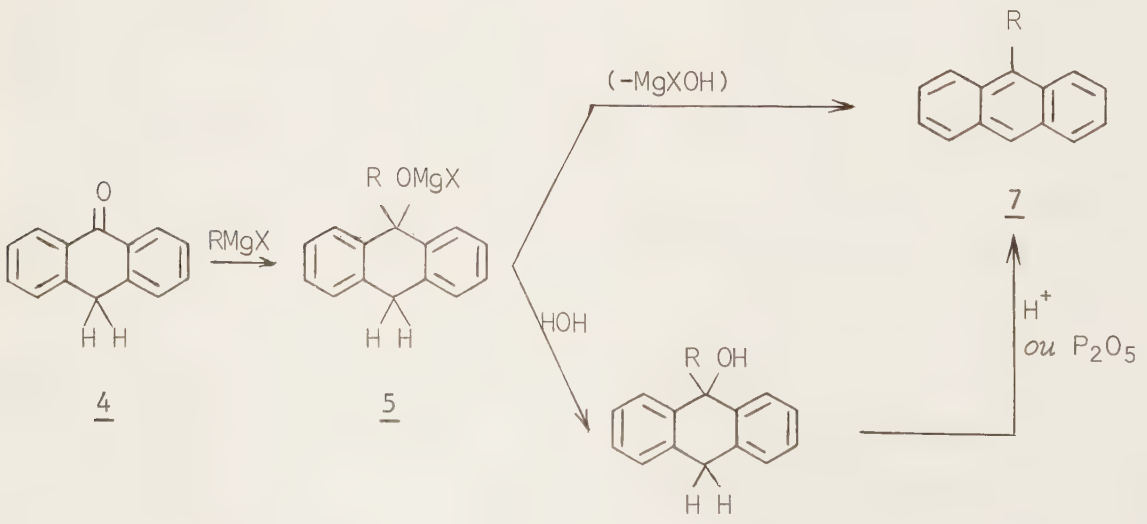
Anthrones issues de la réduction des anthraquinones correspondantes	F°	Rdt	Chromatographie	
			Support	Eluant
Hydroxy-1 anthrone - 9	142-3°	52%	florisil	pentane CCl_4
Méthyl-1 anthrone - 9	89-91°	39%	gel de silice	"
Chloro-1 anthrone - 9	121-2°	64%		
Chloro-1 anthrone -10	137-138°	26%	florisil	CCl_4
Dichloro-1,8 anthrone - 9	167°	63%		
Dichloro-1,8 anthrone -10	201°	61%		

C H A P I T R E II

ACTION DES ORGANOMETALLIQUES SUR LES ANTHRONES

L'une des méthodes les plus employées pour introduire un groupe alkyle en position méso sur le noyau anthracénique est la condensation d'organométalliques (magnésiens ou lithiens) sur l'anthrone correspondante.

F. KROLLPFEIFFER et F. BRANSCHEID (13) ont montré qu'il était nécessaire d'employer, au moins, trois molécules de magnésiens pour une d'anthrone. Plusieurs auteurs, notamment R. CALAS et R. LALANDE (14) et G.A. RUSSEL (15) ont synthétisé de nombreux composés monomésoalkylés de l'anthracène par cette méthode.



4 5 6 7

A partir des résultats de ces différents auteurs, on peut remarquer que :

- la décomposition de 5 en 7 par la chaleur en présence de magnésiens n'est pas toujours totale,

- après hydrolyse, le composé 5 conduit à l'anthranol méso-substitué 6 qui, selon la nature du substituant, est déshydraté par simple chauffage (16), par ébullition de sa solution alcoolique acidifiée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique (5a) ou par chauffage au reflux sur anhydride phosphorique de sa solution benzénique (16).

Mais, dans le cas général, la déshydratation peut s'effectuer suivant des mécanismes divers dont on connait au moins quatre types.

a) Dans le cas des anthranols de la forme 6, L.M. STOCK et R.C. PARISH (17) ont montré, quand R = tertiobutyle, qu'un chauffage en milieu acide fort (CF_3COOH) de ce composé, conduisait surtout à l'anthracène. Deux mécanismes sont proposés *(fig. 2)* dont le premier (passage par l'intermédiaire du tertiobutyl-9 anthracène) semble prépondérant (UV, RMN); le second mécanisme possible qui ferait intervenir un transfert 1-4 d'hydrogène semble peu important ici.

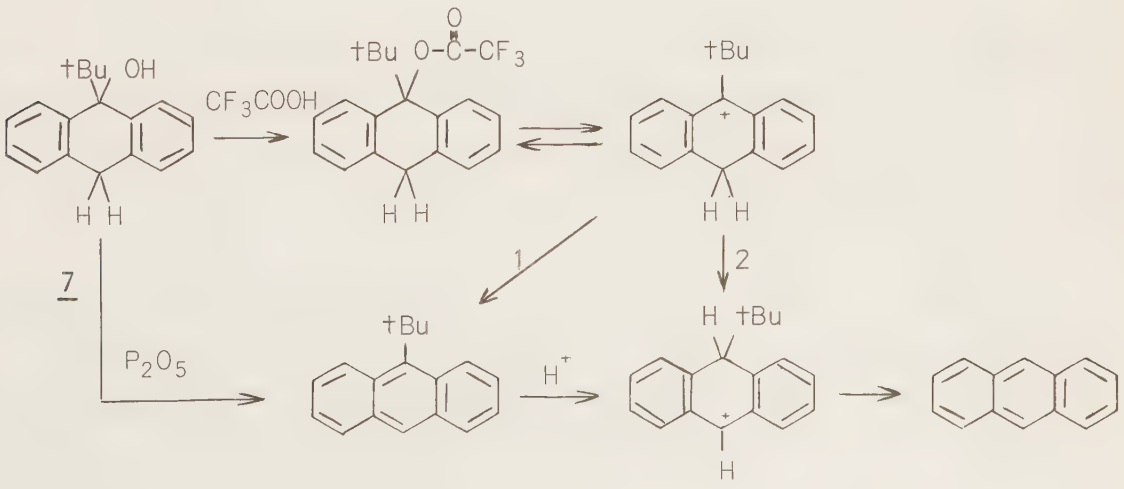
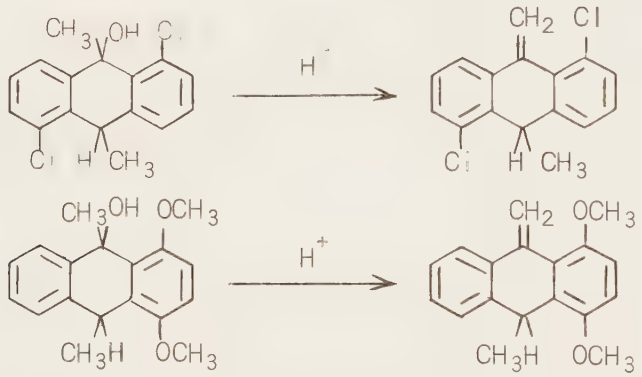


Fig. 2

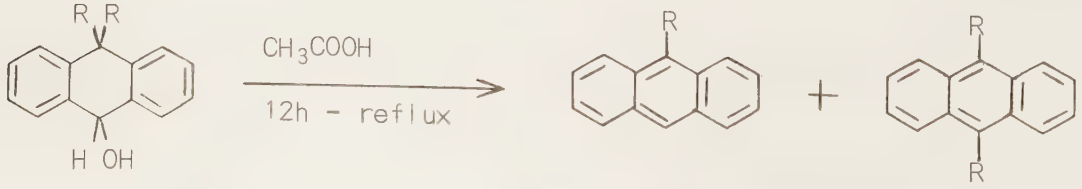
La déshydratation transannulaire du composé 7 a pu être effectuée avec un bon rendement par chauffage d'une solution benzénique en présence d'anhydride phosphorique et conduit ainsi au tertiobutyl-9 anthracène.

b) Si la déshydratation des anthranols dihydroanthracéniques de la forme 6 est presque toujours transannulaire il n'en est pas de même pour des composés voisins substitués en position 10. Ainsi on peut citer deux cas de déshydratation 1-2 dans la série des dihydroanthranols :



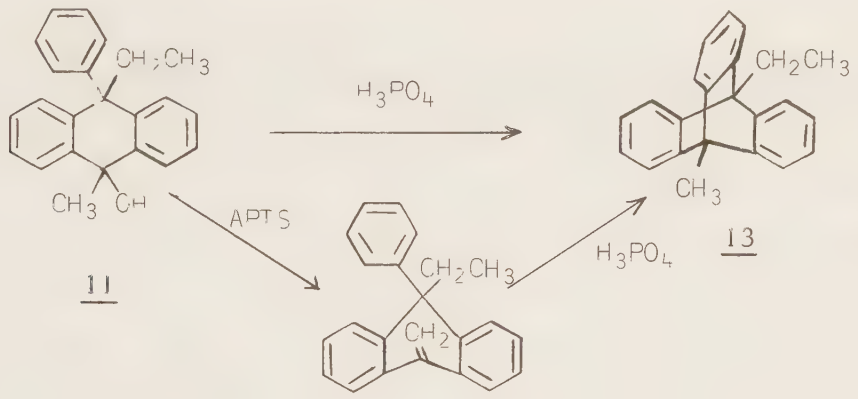
La présence à la fois d'un méthyle en 10 et des deux groupes en péri est nécessaire pour qu'intervienne ce type de déshydratation .

c) Dans une récente publication, A.L.J. BECKWITT (19) signale que le chauffage, au reflux de l'acide acétique, des dihydroanthranols 8 conduit non seulement au dérivé anthracénique monosubstitué en méso 9 mais aussi au dérivé disubstitué 10



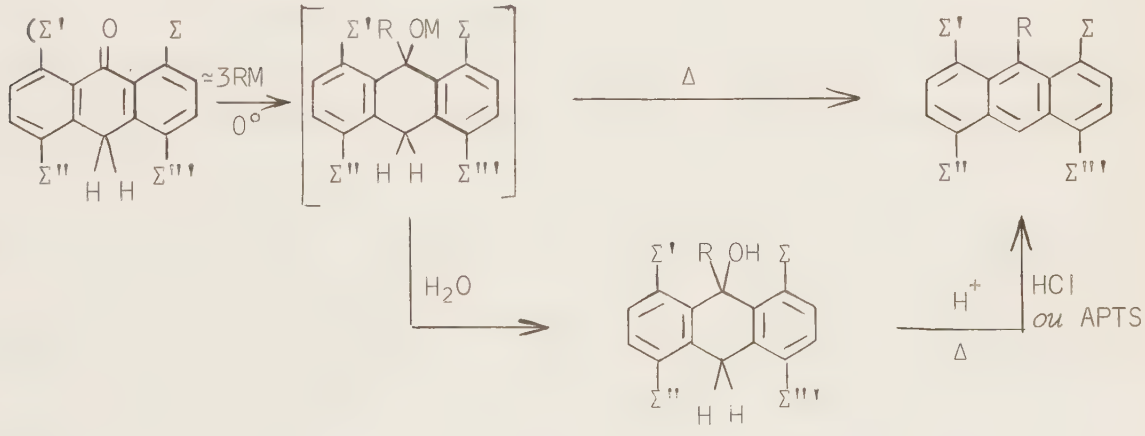
8 9 10

d) Enfin, H.M. WALBORSKY et T. BOHNERT (20) ont récemment montré qu'en chauffant, en présence d'acide orthophosphorique, le phényl-9 éthyl-9 hydroxy-10 méthyl-10 dihydro-9,10 anthracène 11, ou son produit de déshydratation 1-2, 12, il se formait le triptycène correspondant 13 .



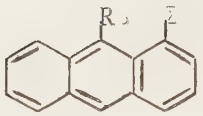
11 12 13

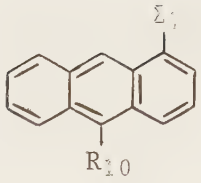
Selon la méthode générale indiquée en début de chapitre et schématisée ci-dessous ,



14

nous avons préparé la série des alkyl-9 anthracènes où R = Me, Et, nPr, iPr et Bu, les dichloro-1,8 méthyl-9 et méthyl-10 anthracènes, déjà connus ainsi que les dérivés nouveaux du tableau IV .





T A B L E A U IV

Σ_1	R_9	R_{10}	F	Rdt	Organométallique utilisé
Me *(1)*	Me	H	95°	34%	MeLi
Cl	Me	H	87°	62%	MeLi
"	Et	H	55-56°	55%	EtMgBr
"	nPr	H	non crist.	62%	nPrMgBr
"	iPr	H	57-58°	74%	iPrMgBr
"	nBu	H	non crist.	50%	nBuMgBr
"	néopent.	H	60°	13%	néopent.MgBr
"	vinyl	H	55°	74%	vinyl MgBr
Cl	H	Me	76°	84%	MeMgI
Cl	H	iPr	non crist.	75%	iPrMgBr
H	néopent.	H	96°	2%	néopent.MgBr

Les rendements indiqués correspondent aux composés effectivement isolés.

---

(1) En collaboration avec P. MUSCAT.

a) Par l'action de MeMgI sur le produit brut de la réduction, par l'aluminium et l'acide sulfurique, de la fluoro-1 anthraquinone on a obtenu le mélange des fluoro-1 méthyl-9 et 10 anthracènes dans les proportions 8/1(2). Nous n'avons pu séparer les isomères.

b) La réaction de tBuMgCl sur les fluoro-1 anthrones conduit surtout au fluoro-1 anthracène (Rdt : 22%). Nous n'avons pas réussi à isoler de fluoro-1 tertiobutylanthracènes.

c) On sait que l'alkylation de l'anthrone par le sulfate de diméthyle, dans la soude alcoolique, conduit au méthoxy-9 anthracène (21). Si on applique cette méthode à la chloro-1 anthrone-9, on obtient de la même façon le chloro-1 méthoxy-9 anthracène (spectre UV dans le cyclohexane, bandes B et H, λ(Å) (log ε) : 2 592 (5,14), 3 962 (3,89).

Les anthrones substituées pouvaient donc nous permettre d'accéder aux alcoxy-9 anthracènes correspondants ; mais notre étude nécessitant d'abord la synthèse de dérivés anthracéniques dont les substituants, en méso notamment, présentent une symétrie cylindrique autour de l'axe C_9-C_Σ, nous nous sommes contentés de synthétiser le premier terme.

d) Si l'on considère l'action des magnésiens sur la chloro-1 anthrone-9 (tableau IV), on remarque que les rendements en chloro-1 alkyl-9 anthracènes sont bons, sauf dans le cas du chloro-1 néopentyl-9 anthracène, où il est de plus, difficile d'obtenir le composé très pur. L'encombrement important du groupe néopentyle peut expliquer la difficulté observée pour l'addition du magnésien à l'anthrone, aussi bien que pour la déshydratation transannulaire en chloro-1 néopentyl-9 anthracène plus tendu que le dihydroanthranol intermédiaire.

Il peut paraître plus surprenant que le néopentyl-9 anthracène se forme avec un aussi faible rendement; mais l'addition du magnésien semble difficile, car on récupère beaucoup d'anthrone.

Alkyl-9 dihydro-9,10 anthranols

D'une façon générale, pour isoler les composés intermédiaires 14, la température du milieu réactionnel ne doit pas dépasser 30° (l'addition des anthrones aux magnésiens se faisant toujours à 0°); on hydrolyse dans la glace, sans ajouter d'acide, puis on lave jusqu'à neutralité de la couche organique.

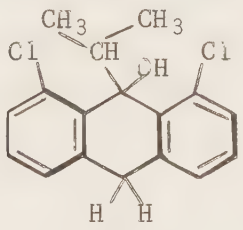
- Nous avons isolé le chloro-1 méthyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène, sa structure est prouvée par :

- l'analyse centésimale (cf partie expérimentale)
- le spectre RMN : il présente un massif centré autour de 7,8 ppm (1 proton) que nous attribuons à l'hydrogène en péri de l'hydroxyle et non en ortho du chlore puisque on verra plus loin que l'on ne retrouve plus ce massif lorsque les deux hydrogènes en péri de l'hydroxyle sont substitués par des chlores ; de plus DUDEK (22) a mis en évidence un déblindage de 0,4 ppm pour l'hydrogène en péri de l'hydroxyle dans le cas du naphtol (α) alors que dans le chlorobenzène, les hydrogènes en ortho du chlore ne sont déplacés vers les champs faibles, par rapport aux protons du benzène, par exemple, que de 0,02 ppm (23). Un deuxième massif est situé autour de 7,2 ppm (7 protons) il est attribuable aux protons aromatiques autres que celui en péri de l'hydroxyle; un singulet à 3,95 ppm (2 protons) provient des protons en 10 qui sont donc équivalents magnétiquement du fait d'une interconversion rapide entre les deux positions limites du cycle central bateau; le proton du groupe hydroxyle résonne à 3,76 ppm dans le tétrachlorure de carbone, et le méthyle conduit à un singulet à 1,70 ppm.
- Le spectre infrarouge, de ce composé en solution dans le tétrachlorure de carbone, met en évidence une bande ν_{OH} libre à 3 600cm^{-1}. On n'observe pas de ν_{OH} chélaté dans ces conditions (conc : 0,5 mole/l).

- Un essai d'isolement du chloro-1 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène, pour lequel on pouvait escompter un blocage de la

structure par effet stérique (par analogie avec les alkyl-9 dihydro-9,10 anthracènes où les protons en 10 forment en RMN un système AB (24,25)) ne nous a pas conduit au résultat attendu : on n'a pas réussi à séparer le dihydroanthranol du chloro-1 isopropyl-9 anthracène qui s'était déjà formé lors de l'hydrolyse.

- Par contre, le dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène 15 se forme avec un bon rendement par l'action



15

du magnésien du bromure d'isopropyle sur la dichloro-1,8 anthrone-9. Il est très stable à la chaleur (fusion sans décomposition à 143°) et ne se déshydrate pas par ébullition dans l'acide acétique (16h) ou dans l'alcool éthylique additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, alors que le dérivé méthylé correspondant se déshydrate rapidement dans ces conditions (5b).

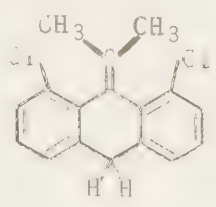
- L'analyse centésimale est en accord avec la formule brute de ce composé. Le spectre RMN obtenu à partir d'une solution à 5% dans le tétrachlorure de carbone montre la présence de six protons aromatiques qui résonnent autour de 7,1 ppm, les deux protons en dix forment un système AB (δ_A = 3,87 ppm, δ_B = 4,03 ppm, J_{AB} = 19,3 Hz), le proton du groupe hydroxyle se situe à 3,34 ppm, le quintuplet du proton porté par le carbone secondaire de l'isopropyle résonne à 2,37 ppm et les six protons des méthyles sont dédoublés de 6,8 Hz à partir d'une position située à 0,9 ppm.
- Le spectre infrarouge d'une solution dans le tétrachlorure de carbone (conc.: 0,5 mole/l) indique la présence de ν_{OH} libre à 3590 cm^{-1} et l'absence totale de OH chélaté. Une bande à 2820 cm^{-1} peut correspondre à une ν_{as} du groupe isopropyle.

Déshydratation du dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène

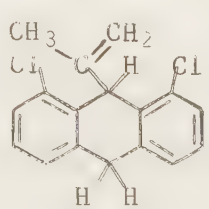
Le composé 15 peut néanmoins être déshydraté par chauffage de sa solution benzénique au reflux, en présence soit d'anhydride phosphorique, soit d'acide paratoluènesulfonique, avec un rendement d'environ 80 à 90% en produit de déshydratation, F = 81°.

- L'analyse est en accord avec la formule brute d'un produit de déshydratation
- le spectre de masse présente un ion parent correspondant à la masse moléculaire du composé 15 déshydraté soit 288 (deux chlores 35) et met en évidence la présence des deux chlores (comme l'analyse) et surtout le départ à partir de l'ion parent d'un fragment (m/e = 41) qui peut correspondre à un groupe isopropényle.
- le spectre IR en KBr montre l'absence de groupe OH alors que l'on observe des bandes à 3075 et 3095 cm^{-1} (zone des ν(=C-H)), une bande d'intensité moyenne à 1640 cm^{-1} (attribuable à ν(C=C)) et une autre, forte, à 900 cm^{-1} (attribuable aux γ_{CH} d'un alcène du type $\left(\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C = CH_2 \right)$.
- le spectre RMN, très complexe, semble montrer que l'on est en présence d'un mélange des isomères 16 et 17 *(fig. 3)*.

Dans ces conditions il nous a semblé nécessaire de faire varier les proportions des isomères en changeant d'agent déshydratant. Le chlorure de thionyle dans la pyridine était connu (26) comme entraînant le minimum d'isomérisation. En utilisant ce procédé on obtient l'isomère 17 pur dont le spectre RMN permet de résoudre l'attribution de celui du mélange après comparaison des spectres obtenus à 60 et 100 MHz. Dans le cas d'une déshydratation par P_2O_5 dans nos conditions, on obtient environ 13% de 17 et 87% de 16 *(fig. 3)*.

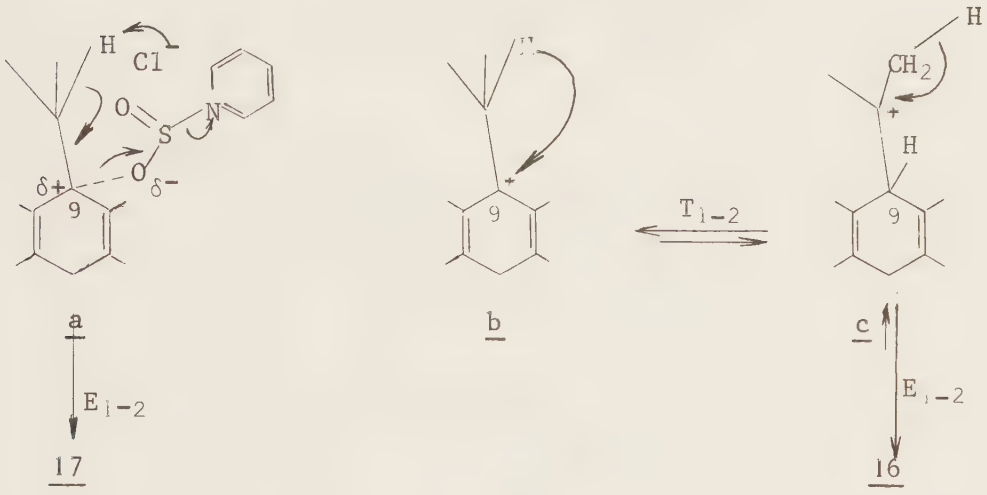


17



16

La différence de comportement de l'alcool 15 en présence des deux types de réactifs doit pouvoir être attribuée au caractère de carbocation du carbone n° 9.



Dans le cas du chlorure de thionyle, la réaction est vraisemblablement concertée, l'hydrogène en 11 s'éliminant au fur et à mesure que le carbone n° 9 devient positif (a).

Si la carbocation en 9 peut acquérir une certaine individualité, b, il doit se transformer en c (qui peut être plan car moins encombré) par transposition 1-2 ; c se transforme alors en 16 par perte d'un hydrogène d'un CH_3 voisin.

Le spectre RMN du composé 17 se caractérise par :

- un singulet à 1,88ppm (6 protons = deux CH_3)
- un signal large à 3,67 ppm (2 protons sur le C n° 10)
- un multiplet (massif aromatique) à 7 ppm (6 protons).

Le spectre RMN de 16 mérite un examen particulier :

1/ Notons tout d'abord que D.A. REDFORD (25) paraît avoir solidement établi la structure des alkyl-9 et dialkyl-9,10 dihydro-9,10 anthracènes. Sans entrer dans le détail de la discussion, on peut relever les points suivants, dans le cas des alkyl-9 dihydro-9 anthracènes :

- le groupe alkyle est en position quasi axiale,
- le proton quasi-équatorial en 10 est plus déblindé que le proton 10 quasi-axial,
- lorsque les positions limites du cycle central ne sont pas trop "pliées", on observe un couplage homoallylique entre protons équatoriaux en 9 et 10.

2/ Ces résultats permettent une interprétation totale du spectre de 16 dont la partie non aromatique est représentée page 28 (les signaux des méthyles ne sont pas portés sur le spectre à 100MHz). La partie pointillée des spectres est relative à l'isomère 17.

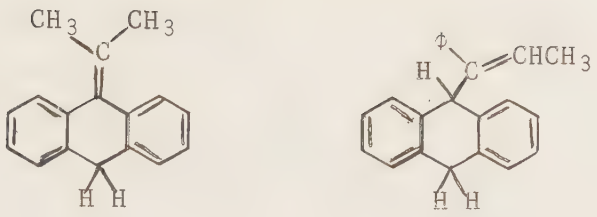
a) le proton 9 quasi-équatorial est fortement déblindé (δ = 5,68 ppm), ce qui s'explique par la proximité des deux chlores en péri. Il est également élargi par un couplage homoallylique avec le proton 10 quasi-équatorial.

b) En effet, les protons en 10 forment un système AB (HA 100) dont la partie correspondant au proton le plus déblindé (quasi-équatorial) est également élargie par couplage avec le proton en 9 (δH_{10} équ. = 4,30 ppm, δH_{10} ax. = 4,05 ppm, J = 17,4 Hz)

c) Le signal correspondant à la résonance du méthyle (δ = 1,73 ppm) est élargi par couplage avec les protons vinyliques. Le proton vinylique trans par rapport au méthyle résonne à 4,72 ppm (l'examen des modèles moléculaires montre qu'il doit être plus déblindé par les noyaux benzéniques que le proton cis) en un quadruplet (J = 1,5 Hz); le proton cis (δ = 4,30 ppm) est plus faiblement couplé, comme c'est souvent le cas.

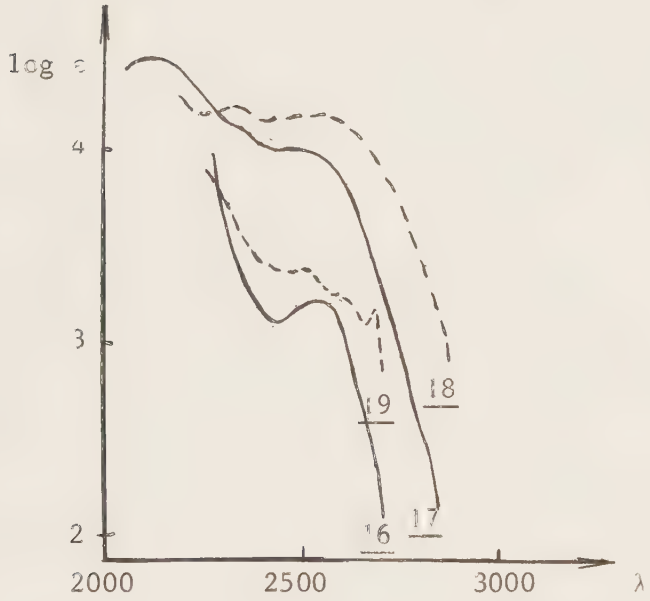
d) Les six protons aromatiques résonnent autour de 7,2 ppm

La spectroscopie d'absorption ultraviolette met en évidence un fort effet hyperchrome lorsqu'on passe du composé 16 à son isomère 17. Ce phénomène est semblable à celui signalé par RIGAUDY dans le cas de composés du même type (18 et 19) (27).



18

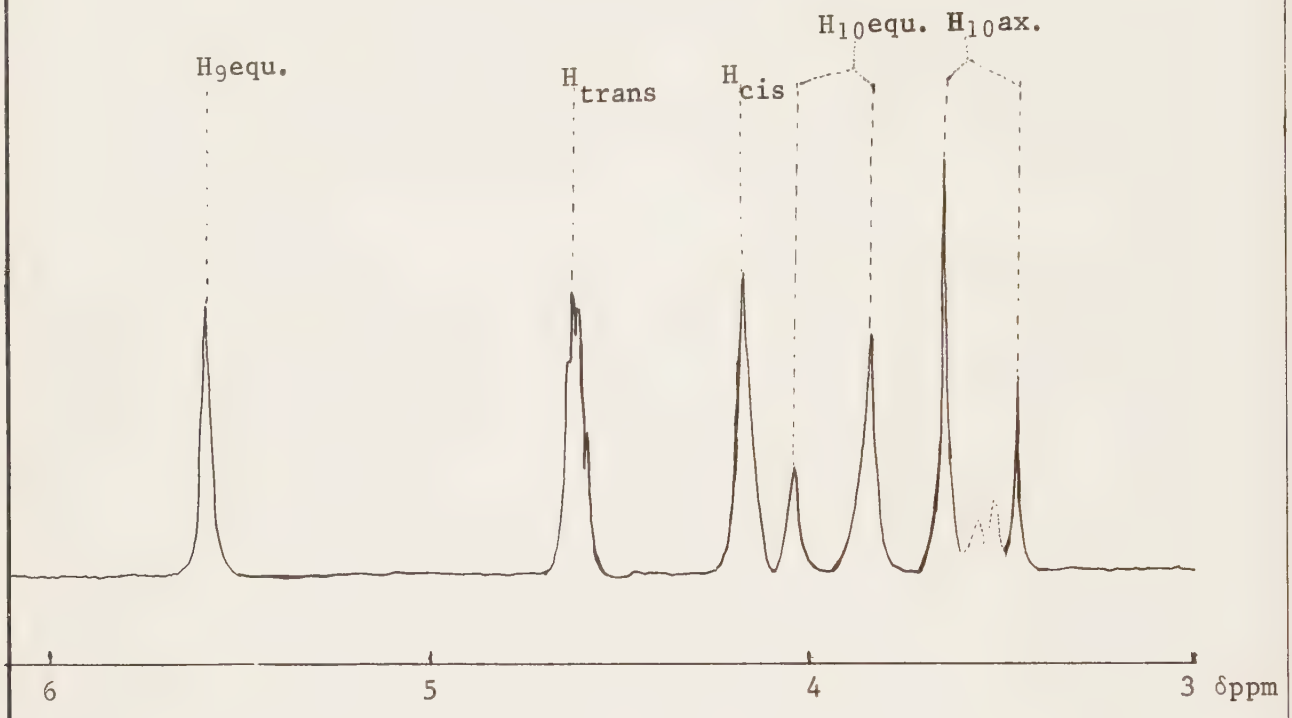
19



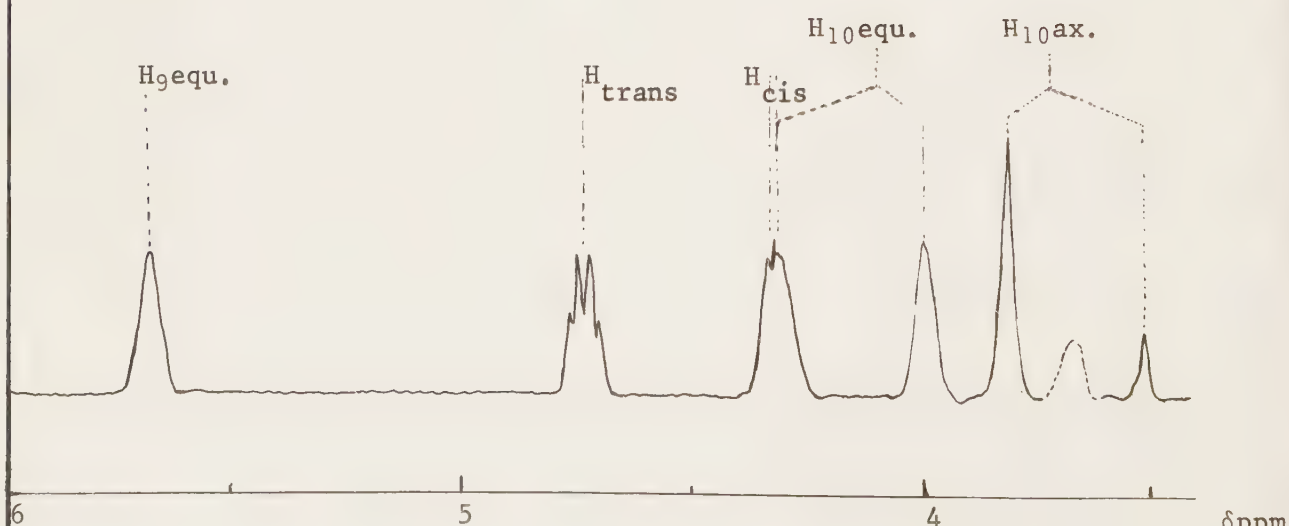
Les preuves de la structure des nouveaux composés anthracéniques sont les suivantes :

1/ L'analyse centésimale, sauf pour les chloro-1 npropyl-9 nbutyl-9 et isopropyl-10 anthracènes qui sont tous huileux à température ordinaire ; mais on a effectué l'analyse de leurs photodimères et il a été vérifié que la décomposition thermique de ce dernier conduisait bien au monomère initial ; le contrôle de la pureté étant généralement effectué par spectoscopie IR et RMN, chromatographie en phase gazeuse et parfois sur couche mince.

2/ L'oxydation à l'anhydride chromique en milieu acide acétique conduit aux anthraquinones correspondantes avec des rendements de l'ordre de 80%, ce qui montre bien que le substituant introduit était fixé en méso.



VARIAN HA 100



VARIAN A 60

3/ La spectroscopie infrarouge : l'absence des bandes $\nu_{C=O}$ et ν_{OH} indique la disparition de l'anthrone de départ comme du dihydroanthranol intermédiaire. L'analyse des vibrations de valence ν_{C-H} dans le cas des chloro-1, cyano-1 et dichloro-1,8 méthyl-9 ou 10 anthracènes apporte une confirmation de plus sur la position du méthyle en 9 ou 10 selon les composés.

4/ La spectroscopie ultraviolette : elle met en évidence, la présence du squelette anthracénique et l'interaction, lorsqu'elle existe, des substituants en péri.

5/ La résonance magnétique nucléaire qui permet de caractériser les groupes alkyles (Me, Et, nPr, iPr, nBu, néoPent.) et même de les situer en position 9 ou 10 (déblindage et parfois empêchement de la libre rotation du groupe alkyle par le substituant en péri).

6/ Le moment dipolaire (chloro-1 méthyl-9 et 10 anthracènes).

7/ Les recoupements de structure (chloro-1 méthyl-10 et diméthyl-1,9 anthracènes).

Dans la deuxième partie, on étudiera de façon plus approfondie, l'aspect physicochimique de la détermination de structure (UV, IR, RMN, moments dipolaires).

C H A P I T R E III

CYANURATION DES DERIVES HALOGENES AROMATIQUES

La préparation des nitriles aromatiques à partir des dérivés halogénés correspondants, grâce à l'action de CuCN sans solvant, est une réaction qui a été très utilisée. Connue sous le nom de synthèse de ROSENMUND von BRAUN, elle a été étudiée en détail par KOELSCH et WHITNEY(28).

Mais il est préférable d'opérer en présence d'une amine tertiaire (pyridine ou quinoléîne), destinée à complexer les sels de cuivre et à rendre le milieu plus homogène. La température et la durée de la réaction varient suivant la nature de l'halogène. L'extraction est souvent délicate et laborieuse.

Une amélioration substantielle a été apportée par L. FRIEDMAN (29) qui utilise le diméthylformamide (DMF) comme solvant. La durée de la réaction en est abrégée, l'extraction facilitée. Nous avons ainsi obtenu facilement les cyano-9 et dicyano-9,10 anthracènes (tableau V).

La pyridine paraît cependant supérieure au DMF pour la cyanuration des dérivés chlorés.

- M.S. NEWMAN (30) a également utilisé la N méthylpyrrolidone-2 (NMP), qui dissout CuCN dès 90°. Les résultats sont comparables à ceux observés avec le DMF, mais deux essais seulement ont été effectués dans le cas des dérivés chlorés (chloro-1 naphtalène, chloro-2 quinoléine).

- En série anthracénique CALAS et DESCHAMPS (31), en utilisant la technique de cyanuration à sec, ont préparé le cyano-9 à partir du bromo-9 anthracène. Mais cette technique n'était plus applicable dans le cas de composés thermiquement fragiles et, si divers nitriles substitués ont été obtenus dans la pyridine (32,9), on s'est rendu compte que le démarrage de la réaction était capricieux et les rendements généralement faibles.

Nous avons procédé à divers essais en utilisant différents solvants aprotiques polaires (tétraméthylurée (TMU), HMPT, DMF, DMSO, NMP) qui accélèrent la réaction, car ils complexent les cations et libèrent ainsi le réactif nucléophile dans cette réaction de type SN_2 (cf troisième partie pour l'analyse du mécanisme).

La NMP nous a donné les meilleurs rendements en nitrile et la plus grande reproductibilité des résultats.

- Pour les dérivés chlorés (beaucoup moins réactifs que les dérivés bromés) nous nous sommes aperçu lors de l'étude de la cinétique de compétition (voir troisième partie) que CuCl pouvait exercer une action catalytique.

Nous avons alors effectué des essais sur le chloro-1 méthyl-9 anthracène à 240° pendant 30mn : l'addition d'une petite quantité de CuCl double la vitesse (étant donné la grande énergie d'activation et le faible effet polaire de cette réaction, il ne fallait pas s'attendre à un effet catalytique spectaculaire). Dès lors toutes les cyanurations ont été effectuées avec ce catalyseur.

Les conditions optimales auxquelles nous sommes parvenu sont les suivantes :

$$ArCl + CuCN + (CuCl) \xrightarrow{NMP \quad 240 - 245^\circ} ArCN, CuCl$$

CuCN : 2 fois la quantité stoechiométrique
CuCl : quantité catalytique
NMP : 20 à 50 fois en mole/ArCl

Notons qu'une température réactionnelle d'environ 240°C et une durée de chauffage relativement brève (un long chauffage altère les composés) donnent les meilleurs rendements.

Les dérivés halogénés, en général solides, sont soigneusement séchés au dessiccateur ainsi que CuCN. Le chlorure cuivreux est déshydraté par chauffage sous vide. La NMP est distillée avant l'emploi.

L'appareillage est composé d'un ballon à col rodé surmonté d'un réfrigérant prolongé par une colonne à chlorure de calcium.

Après des durées variables de chauffage (tableau V), on laisse refroidir le milieu réactionnel avant de le verser dans une grande quantité d'eau où précipitent les produits organiques enrobés de minéral. On essore puis sèche le produit brut de la réaction et extrait alternativement par le benzène et l'ammoniaque (qui dissout les sels de cuivre). La solution benzénique est lavée puis séchée sur sulfate de sodium. L'évaporation du solvant conduit au mélange des dérivés chlorés et cyanés que l'on sépare généralement sur colonne d'alumine (solvant et éluant : CCl_4) ; le dérivé chloré est élué plus vite que le nitrile.

On décrira plus loin (troisième partie) les résultats d'une cinétique de compétition.

Nous avons ainsi préparé les composés suivants :

T A B L E A U V

osés de départ	Nitriles obtenus	Solvants	Rdt	Durée de chauffage	F	Réf
	CN-9 A	DMF	55%	4h (280°)	178°	
,10 A	diCN-9,10 A	DMF	90%	4h (240°)	345°	
	CN-1 A	pyridine	55%	24h (240°)	144°	Δ
	CN-1 A	DMF	85%	18h30(240°)	144°	
e-9 A	CN-1 Me-9 A	"	66%	4h	126°	
e-10 A	CN-1 Me-10 A	"	78%	4h	111°	
t-9 A	CN-1 Et-9 A	"	65%	2h	151-2°	+
Pr-9 A	CN-1 nPr-9 A	"	55%	2h30	86-7°	+
Pr-9 A	CN-1 iPr-9 A	"	50%	2h30	139-40°	+
Bu-9 A	CN-1 nBu-9 A	"	48%	2h	119-20°	+
éopent-9 A	CN-1 néopent-9 A	"	66%	8h	130°	
1,8 A	Cl-1 CN-8 A	"	20%	4h	211°	
	diCN-1,8 A	"	65%	4h	310°	
1,5 A	Cl-1 CN-5 A	"	20%	4h	212°	
	diCN-1,5 A	"	56%	4h	308°	
1,8 Me-9 A	diCN-1,8 Me-9 A	"	92%	5h	315°	†
1,8 Me-9 A	CN-1 Cl-8 Me-9 A	"	15%	4h	206°	*
1,8 Me-10 A	CN-1 Cl-8 Me-10 A	"	10%	4h	250°	†
	diCN-1,8 Me-10 A	"	57%	4h	335°	
iCl-4,9 A	Me-1 Cl-4 CN-9 A	"	76%	22h	183-184°	
	Me-1 diCN-4,9 A	"	10%	22h	255°	
N-4 Cl-10 A	Me-1 diCN-4,10 A	"	68%	20h	244°	

A : anthracène

Δ : ref 9

† : on a utilisé 4 moles de CuCN par mole de dérivé chloré

* : on a utilisé 1 mole de CuCN par mole de dérivé chloré

C H A P I T R E IV

DERIVES TRISUBSTITUES

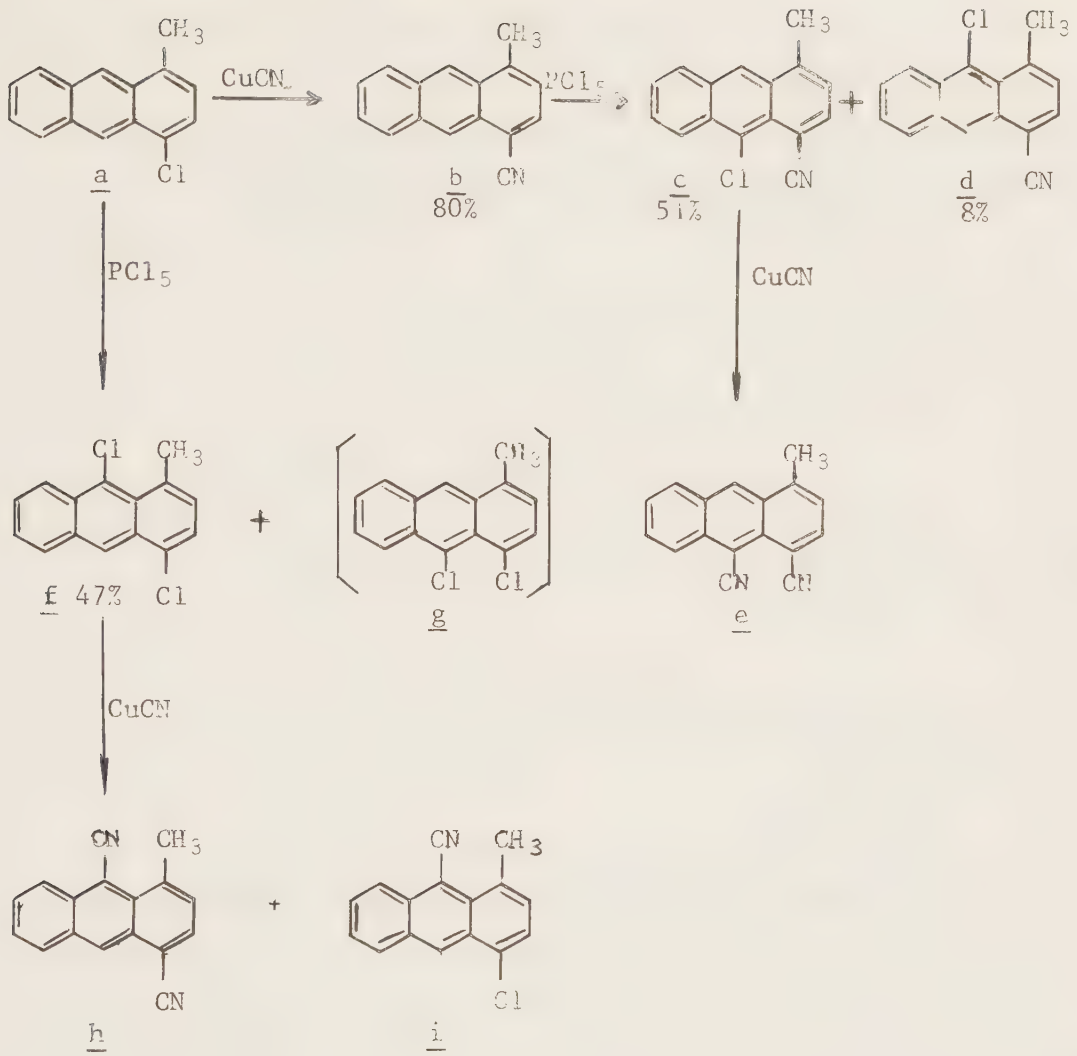
Ces composés ont été préparés en vue d'une étude en IR des vibrateurs CH_3 et CN (33,34).

La vibration de valence ν (C≡N) apparaît dans une fenêtre spectrale et l'on pouvait espérer l'attribuer aisément et trouver des relations entre la fréquence et les effets de voisinage.

De plus, Melle FOREL essayait à cette époque d'attribuer les bandes du massif ν (CH_3) dans un certain nombre de dérivés benzéniques. Il n'était pas sans intérêt de posséder une variété de dérivés méthylés.

On a utilisé le méthyl-1 chloro-4 anthracène comme composé de base et obtenu la série indiquée ci-après (page 35).

La structure des dérivés c, d et f a été établie à l'aide des moments dipolaires déterminés par la méthode de P. MAURET (35) (utilisation d'une formule simplifiée basée sur la détermination de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction, solvant : benzène à 25°).



On a ainsi distingué c (μ = 5,63D) de d (μ = 3,16D) et identifié f (μ = 0,83D) alors que le μcalc pour g est 3,41D *(1)*

Nous avons été ainsi amené à déterminer les moments dipolaires d'un certain nombre de dérivés monosubstitués et à formuler quelques remarques qui seront décrites dans la deuxième partie.

---

(1) la structure de ces composés a été contrôlée par RMN, ainsi que leur pureté (voir aussi étude infrarouge).

PARTIE EXPERIMENTALE

ANTHRONES

1°) Chloro-1 anthrone-9

L'appareil est constitué par un ballon à 2 tubulures de "Grignard", suffisamment grand (1 litre), muni d'une agitation centrale très efficace et d'un réfrigérant.

Chloro-1 anthraquinone	10g	0,041 mole
Aluminium	3g	0,111 at.g.
H_2SO_4 conc.	110cm^3	

On dissout la chloro-1 anthraquinone dans l'acide sulfurique concentré ; l'aluminium en poudre est alors ajouté, très lentement, par petites portions (1h30mn), la température de l'ensemble étant maintenue autour de 25° par un bain d'eau. Quatre heures environ après le début de l'addition, la solution qui était noire vire brusquement au jaune (on note parfois simultanément l'apparition d'une mousse abondante). On verse alors le contenu du grignard dans un litre d'eau glacée, essore, lave longuement à l'eau jusqu'à neutralité, sèche dans un dessiccateur.

Après cristallisation dans un mélange éther de pétrole lourd -chloroforme, on recueille 6,6g de fines aiguilles orangées de chloro-1 anthrone-9, F : 120°, Rdt : 70%.

2°) Dichloro-1,8 anthrone-9

Dichloro-1,8 anthraquinone	10g	0,036 mole
Aluminium	2,7g	0,10 mole
H_2SO_4 conc.	96cm^3	

Le mode opératoire est identique au précédent. On isole 6g de dichloro-1,8 anthrone-9, F : 167°, Rdt : 63%.

3°) Chloro-1 anthrone-10

L'appareil, semblable au précédent, est, en outre, équipé d'une ampoule à brome.

Chloro-1 anthraquinone	10g	0,041 mole
Etain en grenaille	15g	0,125 mole
Acide acétique	75cm^3	
Acide chloroplatinique (catalyseur)	quelques gouttes	
Acide chlorhydrique 12N	20cm^3	

Dissoudre la chloro-1 anthraquinone dans l'acide acétique au reflux, introduire le catalyseur, l'étain, puis ajouter goutte à goutte par l'ampoule à brome l'acide chlorhydrique, tout en maintenant l'ébullition. La solution devient immédiatement noire, puis vire au jaune clair dès la fin de l'addition ; une heure après, on observe un verdissement léger et il apparait un fin précipité. Filtrer à chaud sur büchner. Dans le filtrat apparaissent rapidement de gros cristaux ; essorer, laver les cristaux à l'acide acétique puis à l'eau, sécher dans un dessiccateur.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool puis dans le mélange éther de pétrole lourd-chloroforme, on obtient 5,4g de cristaux soyeux, jaune clair, F : 123°, qui s'avèrent être un mélange des deux chloroanthrones, l'isomère 1,10 étant prépondérant dans la proportion de 7 pour 3 environ (RMN).

Une chromatographie de ces cristaux sur 100g de "florisil", le solvant et l'éluant étant le tétrachlorure de carbone, permet de séparer, en tête de colonne, 2,45g de chloro-1 anthrone-10, jaune clair, F : 137-138°, Rdt global : 26%.

4°) Dichloro-1,8 anthrone-10

Dichloro-1,8 anthraquinone	12,5g	0,045 mole
Etain en grenaille	12,5g	0,106 mole
Acide acétique	160cm^3	
Acide chloroplatinique (catalyseur)	quelques gouttes	
Acide chlorhydrique 12 N	22,5cm^3	

En utilisant le mode opératoire précédent, on isole, après cristallisation dans l'acétone puis dans le mélange chloroforme-éther de pétrole lourd, 7,2g de dichloro-1,8 anthrone-10 en cristaux fins, jaune clair, F : 201°, Rdt : 60%.

DERIVES ANTHRACENIQUES

La préparation des magnésiens et des lithiens se fait généralement dans l'éther anhydre, sous argon, suivant les méthodes habituelles. Dans ces conditions, les rendements en organométalliques sont excellents et on les utilise trois à cinq fois en excès par rapport aux anthrones. Celles-ci, en solution éthérée, benzénique ou en poudre sèche sont additionnées, peu à peu, aux organométalliques maintenus à 0° par un bain d'eau glacée.

La suite de la réaction sera décrite en détail sur le premier exemple, puis nous ne signalerons que les modifications que nous avons apportées dans les cas particuliers.

1°) Chloro-1 méthyl-9 anthracène (36)

a) Selon la voie magnésienne

ICH_3	30g	0,211 mole
Mg	5,2g	0,226 mole
éther anhydre	100cm^3	
chloro-1 anthrone-9	9,6g	0,042 mole
benzène anhydre	250cm^3	

A l'iodure de méthylmagnésium, refroidi à 0°, on ajoute, tout en agitant, la solution de chloro-1 anthrone-9 dans le benzène. A chaque addition, le milieu passe du noir verdâtre au rouge brun. Après la fin de l'addition, on laisse revenir à température ambiante. La solution brune à reflets verts est abandonnée une nuit. Après refroidissement, on hydrolyse par un mélange de glace et d'une solution de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther, lave soigneusement à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant sous vide. L'huile rouge obtenue est dissoute dans quelques cm^3 de tétrachlorure de carbone, traitée au noir animal, additionnée d'éther de pétrole léger ; il vient, alors, 6,4g de petits cristaux cubiques, blancs, F : 71°, de chloro-1 méthyl-9 dihydro-9,10 anthranol-9, Rdt : 62%.

Analyse : $C_{15}H_{13}OCl$: calc % :	C 73,62	H 5,32	O 6,54
Tr % :	73,61	5,50	6,63

3,1g du produit précédent sont dissous dans l'alcool chaud, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et maintient à l'ébullition 1 à 2mn. Après évaporation sous vide de l'alcool et cristallisation du résidu dans

l'éther de pétrole lourd on isole 2,41g de chloro-1 méthyl-9 anthracène en cristaux jaune clair, Rdt : 84% .

Analyse : $C_{15}H_{11}Cl$	Calc % : C 79,47	H 4,86	Cl 15,67
	Tr % : 79,50	4,91	15,52

Le rendement global en chloro-1 méthyl-9 anthracène à partir de la chloro-1 anthrone-9, suivant cette voie, est de 52%.

b) Par l'intermédiaire du méthyllithium

ICH_3	10,6g	0,0748 mole
Li	en excès	
éther	30cm^3	
chloro-1 anthrone-9	5,84g	0,0256 mole
éther	80cm^3	
benzène	20cm^3	

Le lithium est granulé dans la vaseline, filtré, lavé à l'éther anhydre sous azote puis recouvert d'éther anhydre ; la solution d'iodure de méthyle dans l'éther est alors ajoutée goutte à goutte de façon à maintenir le reflux du solvant jusqu'à la fin de l'addition. On chauffe encore 1h au reflux du solvant, puis après refroidissement siphonne, tout en la filtrant, la solution dans un ballon à deux tubulures de "Grignard" de 500cm^3. Si on titre ce lithien, suivant la méthode acidimétrique de dosage des magnésiens (37), on trouve un rendement en CH_3Li approximatif de 90%. La solution de chloro-1 anthrone-9 dans le mélange benzène-éther est ajoutée goutte à goutte au méthyllithium, le milieu réactionnel étant refroidi par un bain d'eau glacée. Après l'addition, on chauffe au reflux du solvant pendant 2h ; la solution reste rouge ; on refroidit à 0°, la coloration vire au jaune. Après hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, extraction habituelle et évaporation, on obtient une huile rouge qui est dissoute dans l'alcool bouillant additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le solvant est évaporé, l'huile obtenue

reprise au pentane, est chromatographiée sur 100g d'alumine avec élution au pentane.

On recueille, en tête, le chloro-1 méthyl-9 anthracène et après cristallisation dans le méthanol on isole 3,6g de cristaux jaune clair, F : 87°, Rdt : 62%.

2°) Chloro-1 éthyl-9 anthracène

C_2H_5Br	4,5g	0,041 mole
Mg	1,2g	0,049 at.g.
éther anhydre	50cm^3	
Chloro-1 anthrone-9	2,3g	0,010 mole
benzène	50cm^3	

Suivant le mode opératoire du §1a, on obtient 1,31g de cristaux jaune clair, F : 55-56°, de chloro-1 éthyl-9 anthracène. Rdt : 55%.

Analyse : $C_{16}H_{13}Cl$	Calc % :	C 79,83	H 5,40	Cl 14,76
	Tr % :	80,04	5,12	14,90

3°) Chloro-1 npropyl-9 anthracène

nC_3H_7Br	25,7g	0,209 mole
Mg	5,5g	0,226 at.g.
éther anhydre	100cm^3	
Chloro-1 anthrone-9	11,3g	0,049 mole
Benzène anhydre	100cm^3	

On opère comme pour le composé précédent mais après chromatographie sur alumine, l'huile, jaune clair, obtenue, m = 8,22g, se révèle incristallisable. Une CPV permet de mettre en évidence à côté du pic attendu

pour le chloro-1 npropyl-9 anthracène, un autre composé (≃5%) de temps de rétention plus faible et attribuable au dérivé d'addition intermédiaire, (avant chauffage dans l'alcool bouillant, additionné d'acide chlorhydrique, c'est ce pic qui est prépondérant).

Nous irradions alors à 30-35°, cette huile, dissoute dans l'éther anhydre (50cm^3) dégazé par barbotage d'argon. Il se forme, rapidement, des cristaux blancs de photodimère. Celui-ci est recristallisé dans le cyclohexane, où il est relativement soluble contrairement à la plupart des dimères vrais anthracéniques connus à ce jour ; on obtient ainsi un composé analytiquement pur, Finst. : 244°.

Analyse : $C_{34}H_{30}Cl_2$	: Calc. % :	C 80,15	H 5,89	Cl 13,95
	Tr % :	79,99	6,32	13,92

Par chauffage sous vide du composé précédent on obtient une huile ne présentant plus qu'un seul pic en CPV, correspondant au pic principal du produit brut après déshydratation partielle. Les spectres UV et RMN, notamment, sont bien en accord avec la structure du chloro-1 npropyl-9 anthracène. Le rendement, calculé sur le produit brut, par CPV, est de 62%.

4°) Chloro-1 isopropyl-9 anthracène

isoC$_3$H$_7$Br	14,76g	0,120 mole
Mg	3g	0,123 at.g.
éther anhydre	100cm^3	
Chloro-1 anthrone-9	6,725g	0,0294 mole
benzène anhydre	100cm^3	

Même mode opératoire que pour la préparation du chloro-1 éthyl-9 anthracène. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans un mélange tétrachlorure de carbone-pentane, on isole 5,58g de cristaux jaune clair, F : 57-58°, de chloro-1 isopropyl-9 anthracène, Rdt : 74,5%.

Analyse : $C_{17}H_{13}Cl$: Calc. % : C 80,75 H 5,89 Cl 13,95
Tr. % : 80,5 5,95 13,88

3°) Chloro-1 butyl-3 anthracène

Chlorure de butyle-3 magnésium	14,10g	0,103 mole
Mg	2,6 g	0,107 at.g.
Ether	80cm³	
Chloro-1 anthrone-9	6,725g	0,0294 mole
Benzène anhydre	80cm³	

Même mode opératoire que le précédent, mais, comme pour le chloro-1 propyl-3 anthracène, l'huile jaune clair obtenue (m = 4,87g) ne cristallise pas, le point de fusion de ces deux composés étant trop bas. La CPT montre qu'on a encore un peu (≈2%) du dérivé d'addition intermédiaire et donc un rendement voisin de 30% en dérivé anthracénique.

On obtient le produit pur par décomposition thermique du photopolymère, F : 215°, très soluble pour un photodimère vrai.

Analyse : $C_{18}H_{17}Cl$: Calc. % : C 80,45 H 6,33 Cl 13,22
Tr. % : 79,64 6,41 13,36

4°) Chloro-1 néopentyl-3 anthracène

Chlorure de néopentyle-3 magnésium	15,1g	0,100 mole
Mg	3g	0,123 at.g.
Ether anhydre	80cm³	
Chloro-1 anthrone-9	5,71g	0,025 mole

Au magnésien soigneusement filtré, on ajoute la chloro-1 anthrone-9 en poudre fine par petites portions, selon la technique utilisée par SMITH pour préparer le tertiobutyl anthracène (17). A chaque addition

le milieu passe au rouge brun puis verdit à nouveau. Une heure après la fin de l'addition, on ajoute 80 cm^3 de benzène anhydre et laisse à température ambiante une nuit. Après hydrolyse, extraction, lavage, séchage et évaporation, on obtient une huile jaune clair qui est reprise dans 100cm^3 de tétrachlorure de carbone auquel on ajoute 10g d'anhydride phosphorique et on porte à ébullition 2h30mn. L'huile obtenue, 2,2g, présente en CPV un pic important (88% en surface) entouré de deux pics d'intensité plus faible (12%). Après plusieurs chromatographies sur alumine, (solvant et éluant : pentane), on réussit à obtenir 0,920g d'un composé jaune qui cristallise sur les parois du ballon lorsqu'on évapore le solvant. Sa fusion est pâteuse et s'étend de 58 à 60°. La CPV ne présente plus qu'un pic, les spectres UV, IR, RMN, sont en accord avec la formule du chloro-1 néopentyl-9 anthracène. Le rendement en produit isolé, pur, est de 13%.

Analyse : $C_{19}H_{19}Cl$:	Calc. % :	C 80,71	H 6,73
	Tr. % :	80,49	6,89

N.B.: Le bromure de néopentyle (en provenance de "Fluka" ou de "K and K") est pur d'après la CPV.

7°) Chloro-1 vinyl-9 anthracène

CH_2 = CHBr	21,4g	0,200 mole
Mg	5,5g	0,226 at.g.
THF anhydre	100cm^3	
Chloro-1 anthrone-9	11,45g	0,050 mole
Benzène anhydre	80cm^3	

On prépare le magnésien vinylique dans un Grignard équipé d'un réfrigérant où l'on fait circuler du méthanol, à -10°, afin de condenser le bromure de vinyle lors de la formation exothermique du magnésien. Puis, en suivant le mode opératoire habituel, on obtient m = 8,8g de cristaux fins, jaunes, fondant à 55°. Le spectre UV d'une solution dans le

cyclohexane présente les bandes B et H suivantes : λ (Å) (log ε) : 2 598 (5,17), 3 923 (3,89). Rendement en chloro-1 vinyl-9 anthracène : 75%.

Analyse : $C_{16}H_{11}Cl$	Calc. % :	C 80,50	H 4,61	Cl 14,88
	Tr. % :	80,23	4,94	14,70

8°) Chloro-1 méthyl-10 anthracène

ICH_3	34g	0,239 mole
Mg	6,2g	0,258 at.g.
éther anhydre	150cm^3	
Chloro-1 anthrone-10	10g	0,043 mole
benzène anhydre	80cm^3	

Selon le mode opératoire habituel on obtient 8,2g de cristaux jaunes, F : 77°. Rendement en chloro-1 méthyl-10 anthracène *(1)* : 84%.

9°) Chloro-1 isopropyl-10 anthracène

$isoC_3H_7Br$	5,2g	0,042 mole
Mg	1,2g	0,049 at.g.
éther anhydre	30cm^3	
chloro-1 anthrone-10	2,285g	0,010 mole

On ajoute la chloro-1 anthrone 10 en poudre fine au magnésien maintenu à 0°. Après chromatographie sur alumine, on isole 1,91g d'une huile jaune clair (un seul pic en CPV). Rendement en chloro-1 isopropyl-10 anthracène : 75%. Après irradiation d'une solution dans l'éther anhydre, on obtient le photodimère blanc, F : 355°, qui, par décomposition thermique, conduit au chloro-1 isopropyl-10 anthracène de départ.

---

(1) Ce composé avait déjà été préparé par une autre voie avec un moins bon rendement (36).

Analyse du dimère : 2 × $C_{17}H_{15}Cl$: Calc. % : C 80,15 H 5,89
Tr. % 79,72 5,88

10°) Dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène

ICH_3	30g	0,211 mole
Mg	5,2g	0,226 at.g.
éther anhydre	150cm^3	
dichloro-1,8 anthrone-9	11g	0,0418 mole
benzène anhydre	250cm^3	

Ce composé a déjà été obtenu suivant la même méthode par E. de BARRY BARNETT (5b), mais il n'indique pas le rendement. L'huile obtenue cristallisée dans un mélange benzène-éther de pétrole léger conduit à 8,5g du dérivé d'addition, le dichloro-1,8 méthyl-9 dihydro-9,10 anthranol-9 en cristaux blancs, fondant à 114-115°. Rdt : 73%.

La déshydratation de ce composé dans l'alcool bouillant additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique conduit à des cristaux jaunes, fondant à 128°, de dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène. Rendement global : 60%.

11°) Dichloro-1,8 méthyl-10 anthracène

ICH_3	90g	0,63 mole
Mg	15,6	0,64 at.g.
éther anhydre	300cm^3	
dichloro-1,8 anthrone-10	33g	0,125 mole
benzène anhydre	800cm^3	

Ce composé a également été préparé par BARNETT (5b) qui ne signale pas le rendement. En suivant le mode opératoire précédent, mais sans isoler le produit d'addition intermédiaire, on obtient après chroma-

tographie sur alumine, 22g de cristaux jaunes fondant à 154°. Rendement en dichloro-1,8 méthyl-10 anthracène : 67%.

12°) Néopentyl-9 anthracène

$(CH_3)_3C-CH_2Br$	15,1g	0,1 mole
Mg	2,4g	0,1 mole
éther anhydre	50cm^3	
anthrone	4,5g	0,023 mole

Au magnésien soigneusement filtré, on ajoute, à 0°, l'anthrone en poudre ; la solution devient rouge brun. Au bout d'une demi-heure, il se forme un précipité sur les parois du Grignard, on ajoute alors 50cm^3 de benzène anhydre. Après une nuit d'agitation à température ordinaire, on hydrolyse, lave, sèche sur Na_2SO_4, évapore le solvant sous vide.

On obtient un produit presque blanc, m = 4,2g, dont la fusion s'étend de 190 à 250°. Après chauffage au reflux de CCl_4, pendant 3h, en présence de 20g de P_2O_5 et traitement habituel, on chromatographie sur alumine et élue en tête de colonne un mélange de néopentyl-9 anthracène et d'anthracène (CPV, RMN). On les sépare par solubilisation sélective du néopentyl-9 anthracène dans l'éther. L'échantillon ainsi obtenu, F : 96°, m = 0,125g, Rdt : 2%, contient moins de 1% d'anthracène (CPV)

Analyse : $C_{19}H_{20}$:	Calc. % :	C 91,93	H 8,06
	Tr. % :	92,67	7,62

Les spectres UV et RMN sont en accord avec la structure de ce composé.

13°) Diméthyl-1,9 anthracène

ICH_3	5,53g	0,0384 mole
Li en excès	2,8 g	
éther	20cm^3	
méthyl-1 anthrone-9	2g	0,00961 mole
benzène	30cm^3	

Le méthyllithium est préparé et filtré comme décrit au 1°) pour la préparation du chloro-1 méthyl-9 anthracène. On ajoute la solution benzénique de méthylanthrone à 0°, goutte à goutte, au lithien ; la solution prend une coloration jaune intense. L'addition terminée, on laisse reposer une nuit, puis chauffe au reflux de l'éther pendant 30mn. L'hydrolyse est effectuée dans l'eau glacée saturée en chlorure d'ammonium. L'huile obtenue après évaporation du solvant est chromatographiée sur colonne de gel de silice, solvant et éluant : benzène. Après recristallisation des différentes fractions de chromatographie dans l'alcool, on obtient 0,658g de cristaux, jaune clair, F : 94-95° de diméthyl-1,9 anthracène, Rdt : 34%.

Le spectre IR en pastille KBr est superposable à celui de l'échantillon synthétisé selon une autre voie (9).

14°) Fluoro-1 méthylmésoanthracène

Le produit brut issu de la réduction de la fluoro-1 anthraquinone est additionné à l'iodure de méthylmagnésium suivant la technique habituelle

ICH_3	15g	≃0,10 mole
Mg	2,5g	≃0,10 mole
éther anhydre	70cm^3	
fluoro-1 anthrones	5g	≃0,025 mole
benzène	40cm^3	

Après 4 heures de chauffage au reflux du solvant, on laisse refroidir, hydrolyse, etc... L'huile rouge recueillie (5,2g), mise en solution benzénique en présence de P_2O_5, est chauffée 2 heures à 80° ; après hydrolyse, lavage, séchage et évaporation du solvant, on la chromatographie sur alumine (solvant et éluant : pentane). On obtient ainsi 1,8 g de cristaux jaune clair, F : 61-63°.

Analyse : $C_{15}H_{11}F$	Calc. % :	C : 85,71	H : 5,24	F : 9,05
	Tr. %	85,67	5,59	8,75

Le spectre RMN montre que l'on est en présence d'un mélange des fluoro-1 méthyl-9 anthracènes dans les proportions 8/1.

BENTOV et BERGMAN (1a), qui ont fait la synthèse totale de ces composés, signalent les points de fusion suivants :

fluoro-1 méthyl-9 anthracène : F : 135°
fluoro-1 méthyl-10 anthracène : F : 72°

15°) Fluoro-1 anthracène

On utilise le mode opératoire précédent mais à partir des quantités suivantes :

tBuCl	11,10g	0,12 mole
Mg	2,88g	0,12 mole
éther	250cm^3	
fluoro-1 anthrones	2,12g	0,02 mole
benzène anhydre	80cm^3	

Après déshydratation (P_2O_5), on effectue une chromatographie sur alumine et cristallise dans le pentane puis le méthanol les différentes

fractions obtenues. On obtient ainsi, m = 0,860g de fluoro-1 anthracène *(1)* en cristaux blancs qui fondent à 110°. Rdt : 22%

Analyse : $C_{14}H_9F$:	Calc. % :	C 85,71	H 4,59	F 9,69
	Tr. % :	85,21	4,60	9,56

Le spectre UV d'une solution dans le cyclohexane fait apparaître les bandes B, H, G, suivantes : λ (Å) (log ε) : 2523 (4,01), 3572 (3,87), 3765 (3,85). La substitution d'un hydrogène en 1 par le fluor sur le noyau anthracénique ne modifie pratiquement pas, comme on pouvait s'y attendre, le spectre d'absorption ultraviolette.

16°) Chloro-1 méthoxy-9 anthracène

D'après la méthode de K.H. MEYER et H. SCHLOSSER (21)

chloro-1 anthrone-9	4,510g	2×10^{-2} mole
alcool éthylique	23,6cm^3	
solution de soude à 20%	17,8cm^3	
sulfate de diméthyle	11,8g	

Dans un ballon à quatre tubulures muni d'une agitation, d'un réfrigérant et de deux ampoules à brome, on introduit la chloro-1 anthrone-9 et l'alcool. On porte au reflux afin de dissoudre le maximum de chloroanthrone ; on ajoute alors les 2/3 de la solution de soude, le milieu devient rouge sang. On laisse descendre la température du milieu autour de 40°. Par l'intermédiaire des deux ampoules à brome, on ajoute, alternativement, le sulfate de diméthyle jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse et la solution de soude afin de faire réapparaître l'anthranolate (rouge). On arrête les additions lorsque le milieu ne se colore plus en rouge.

---

(1) Ce composé n'a été signalé, à notre connaissance, qu'une seule fois dans la littérature, par K. NISHIMOTO (38) qui en calcule trois transitions électroniques sans indiquer la préparation ni les constantes physiques.

Le contenu du ballon est versé dans une grande quantité d'eau, on extrait à l'éther la partie organique, qui, une fois le solvant éliminé est lavée par une solution alcaline saturée d'hydrosulfite afin de solubiliser l'anthrone et l'anthranol qui n'ont pas réagi durant l'opération précédente ; le résidu restant est chromatographié sur alumine (solvant et éluant : pentane + CCl_4 à volume égal). On isole ainsi 1g de paillettes jaune pâle, F : 63-64° que nous avons identifiées au chloro-1 méthoxy-9 anthracène (Rdt : 21%).

Analyse : $C_{15}H_{11}ClO$	Calc. % :	C 74,23	H 4,53	O 6,60	Cl 14,64
	Tr. % :	74,02	4,56	6,61	14,79

17°) Dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10anthracène

$isoC_3H_7Br$	7,38g	0,060 mole
Mg	1,5g	0,0615 mole
éther anhydre	$80cm^3$	
dichloro-1,8 anthrone-9	2,63g	0,01 mole
benzène anhydre	$100cm^3$	

La solution benzénique est ajoutée à 0° au magnésien. On laisse une nuit à température ambiante puis chauffe 1h à 60°. Après traitement habituel, on effectue une chromatographie sur alumine, solvant et éluant : pentane, qui permet de séparer m = 2,066g de cristaux blancs, F : 143-144°, identifiés au dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène. Rdt : 67,3%.

Analyse : $C_{17}H_{16}OCl_2$	Calc. % :	C 66,45	H 5,21	O 5,21	Cl 23,13
	Tr. %	66,16	5,10	5,21	23,37

18) Déshydratation du dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène

dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 A	1,5g	0,00488 mole
tétrachlorure de carbone	80cm^3	
anhydride phosphorique	10g	

On laisse à température ambiante 92h, puis chauffe au reflux du solvant pendant 7h, la solution devient très légèrement jaune. On lave à l'eau, sèche sur Na_2SO_4, évapore le solvant et chromatographie sur alumine, solvant et éluant : pentane. On obtient un composé blanc qui cristallise dans l'alcool en de longs cristaux, m = 1,280g, F : 81°. Le rendement en produit de déshydratation est de 91%.

Lorsqu'on remplace CCl_4 par le benzène et P_2O_5 par l'acide paratoluènesulfonique, on obtient le même composé accompagné d'un peu de dichloro-1,8 anthracène.

Analyse : $C_{17}H_{14}Cl_2$	: Calc. % :	C 70,59	H 4,84	Cl 24,57
	Tr. % :	70,40	5,08	24,78

19°) Dichloro-1,8 diméthyl-11,11 méthylène-9 dihydro-9,10 anthracène

dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 A	0,307g	0,001 mole
pyridine fraîchement distillée	15cm^3	
chlorure de thionyle fraîchement distillé	10 gouttes	

Au "dihydroanthranol" dissous dans la pyridine à 0°, on ajoute 10 gouttes de $SOCl_2$ et laisse 1 heure à 0°. On verse alors sur la glace acidulée par HCl. Le précipité est extrait à l'éther, lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4. Après évaporation du solvant, on obtient un solide légè-

rement jaune, qu'on chromatographie sur alumine, solvant et éluant : pentane-CCl_4 à volume égal.

On obtient m = 0,162g de cristaux blancs, F : 148° du produit de déshydratation 1-2, Rdt : 53%. On récupère 0,060g de composé de départ.

BIBLIOGRAPHIE

1 a M. BENTOV et E.D. BERGMANN - Bull. Soc. chim., 1961, 1316

b E.D. BERGMAN, J. BLUM et E. KARIV - Israël J. chem., 1965, 65

c E.D. BERGMAN et H.J.E. LOEWENTHAL - J. chem. Soc., 1953, 2527

2 P. MUSCAT - Thèse de 3ème cycle, Bordeaux, 1968

3 a K. ZAHN - Ber. 1934, 67, 2063

b K. ZAHN et H. KOCH - Ber., 1938, 71, 172

4 S. COFFEY - Chem. and Ind., 1953, 1068

5 a E. de BARRY BARNETT et M.A. MATTHEWS - J. chem. Soc., 1923, 2549

b E. de BARRY BARNETT, N.F. GOODWAY et J. WILTSHIRE - Ber., 1930, 63B,472

c E. de BARRY BARNETT et J.W. COOK - Ber., 1928, 61B, 314

6 G.E. RISSINGER et C.W. EDDY - Chem. and Ind., 1963, 570

7 Mme N. ARDOIN, P. MUSCAT, R. LAPOUYADE et H. BOUAS-LAURENT - C.R. Acad. Sc., 1969, 268, 340

8 C.L. ANGYAL et R.J.W. LE FEVRE - J. chem. Soc., 1950, 562.

9 H. BOUAS-LAURENT - Thèse, Bordeaux, 1964

10 J.H. BOWIE, D.W. CAMERON, P.E. SCHUTZ, D.H. WILLIAMS et N.S. BHACCA - Tetrahedron, 1966, 22, 1771

11 G. VALKANAS et H. HOPFF - J. org. Chem., 1962, 27, 3680.

12 K. ZAHN et H. KOCH - Ber., 1938, 71, 172

13 F. KROLLPFEIFFER et J. BRANSCHEID - Ber., 1923, 56, 1617

14 R. LALANDE et R. CALAS - Bull. Soc. chim., 1959, 766

15 G.A. RUSSEL - J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 4987

16 K.G. FLYNN et G. BERGSON - Acta chem. Scand., 1964, 18, 2002.

17 R.C. PARISH et L.M. STOCK - J. org. Chem., 1966, 31, 4265

18 Y. LEPAGE - C.R. Acad. Sci., 1958, 246, 954

19 A.L.J. BECKWITT, W.B. RENFROW, A. RENFROW et J.K. TEUBNER - Tetrahedron Letters, 1968, 31, 3434.

20 H.M. WALBORSKY et T. BOHNERT - J. org. Chem., 1968, 33, 3934

21 K.H. MEYER et H. SCHLOSSER - Liebigs Annalen, 1920, 126, 418

22 G.O. DUDEK - Spectrochimica Acta, 1963, 19, 691

23 H. SPIESECKE et W.G. SCHNEIDER - J. chem. Phys., 1961, 35, 731

24 D. NICHOLLS et M. SZWARC - Proc. Roy. Soc., (A), 1967, 301, 231

25 D.A. REDFORD - Thèse, University of Saskatchewan, Canada, 1967

26 L.F. FIESER et J. RIGAUDY -J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4660

27 J. RIGAUDY et KHA-VANG-THANG - Bull. Soc. chim., 1959, 1618

28 F. KOELSCH et H. WHITNEY - J. org. Chem., 1941, 6, 795

29 L. FRIEDMAN et H. SHECHTER - J. org. Chem., 1961, 7, 2522

30 M.S. NEWMAN et H. BODEN - J. org. Chem., 1961, 7, 2525

31 R. CALAS et J. DESCHAMPS - Bull. Soc. chim., 1950, 1035

32 P.H. GORE - J. chem. Soc., 1959, 1616

33 R. LAPOUYADE - Thèse de 3ème cycle, Bordeaux, 1965

34 R. LAPOUYADE et H. BOUAS-LAURENT - Bull. Soc. chim., 1967, 1823

35 P. MAURET - Thèse, Toulouse, 1952

36 H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE - C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 6922

37 M.S. KHARASCH et O. RHEINMUTH - Grignard reactions of non metallic substances. Prentice Hall, New-York, 1954, 94-95

38 K. NISHIMOTO - Bull. chem. Soc., Japan, 1966, 39 (4), 645

DEUXIEME PARTIE

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE

Le spectre d'absorption de l'anthracène et d'un grand nombre de ses dérivés est bien connu ; les deux premières transitions électroniques qui sont séparées de plus de 10.000cm^{-1}, ont été attribuées. On sait que l'effet stérique entraîne des écarts à la règle d'additivité pour les dérivés polysubstitués. La spectroscopie ultraviolette se prête donc particulièrement à l'étude de l'interaction en péri sur une série de dérivés anthracéniques.

Spectre de l'anthracène et de ses dérivés

Le spectre d'absorption de l'anthracène à $\lambda > 2000$ Å en solution dans un hydrocarbure est représenté sur la *fig. 1* (1a).

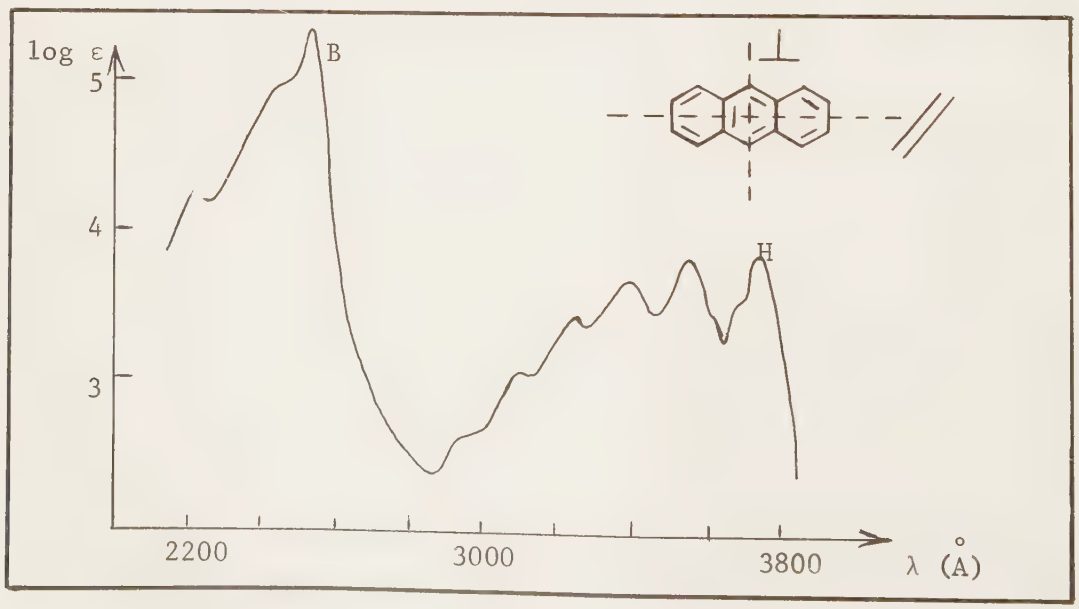


Fig. 1

Un large massif (log ε : 3 à 4) s'étendant de 2800 à 3800 Å (solvant : cyclohexane) correspond à une transition de type ^1L_a (PLATT) $B_{2u} \leftarrow Ag$ (groupe D_{2h}) modulée par des vibrations de fréquence ≃1400cm^{-1} attribuées à des vibrations de squelette (2a). La transition ^1L_a est, théoriquement, polarisée transversalement ; ceci est confirmé expérimentalement, notamment, par un effet de substitution. Les bandes de vibration sont appelées C, D, E, F, G, H par JONES (3).

La deuxième bande (log ε > 5) apparaît vers 2500 Å. C'est une transition de type ^1B_b (PLATT), $B_{3u} \leftarrow Ag$ (groupe D_{2h}) ; elle est, théoriquement polarisée longitudinalement, ce que confirme l'expérience (annellation, substitution).

	Notation		Polarisation	Début de massif	ε
	Platt(4)	Groupe D_{2h} (2b)			
Région I	^1B_b	B_{3u}	longitudinale (//)	2520 Å	≃180.000
Région II	^1L_a	B_{2u}	transversale (⊥)	3760 Å	≃ 9.000

La bande ^1L_b qui n'apparaît pas est vraisemblablement submergée par la bande ^1L_a.

Le schéma des transitions électroniques d'après le calcul par la méthode de Hückel est représenté sur la *fig. 2*. La transition ^1L_a provient du passage d'un électron de ψ_7 à ψ_8 (l'état $\psi_7 \rightarrow \psi_8$ est très peu affecté par interaction de configuration avec les états $\psi_6 \rightarrow \psi_9$ et $\psi_5 \rightarrow \psi_{10}$, de même symétrie). La transition ^1B_b est issue de l'interaction de configuration entre les états $\psi_5 \rightarrow \psi_8$ et $\psi_7 \rightarrow \psi_{10}$ polarisés longitudinalement (les états $\psi_6 \rightarrow \psi_8$ et $\psi_7 \rightarrow \psi_9$ sont interdits par symétrie). La

trace des plans nodaux des orbitales ψ_5, ψ_7, ψ_8 et ψ_{10} a été indiquée sur les formules correspondantes.

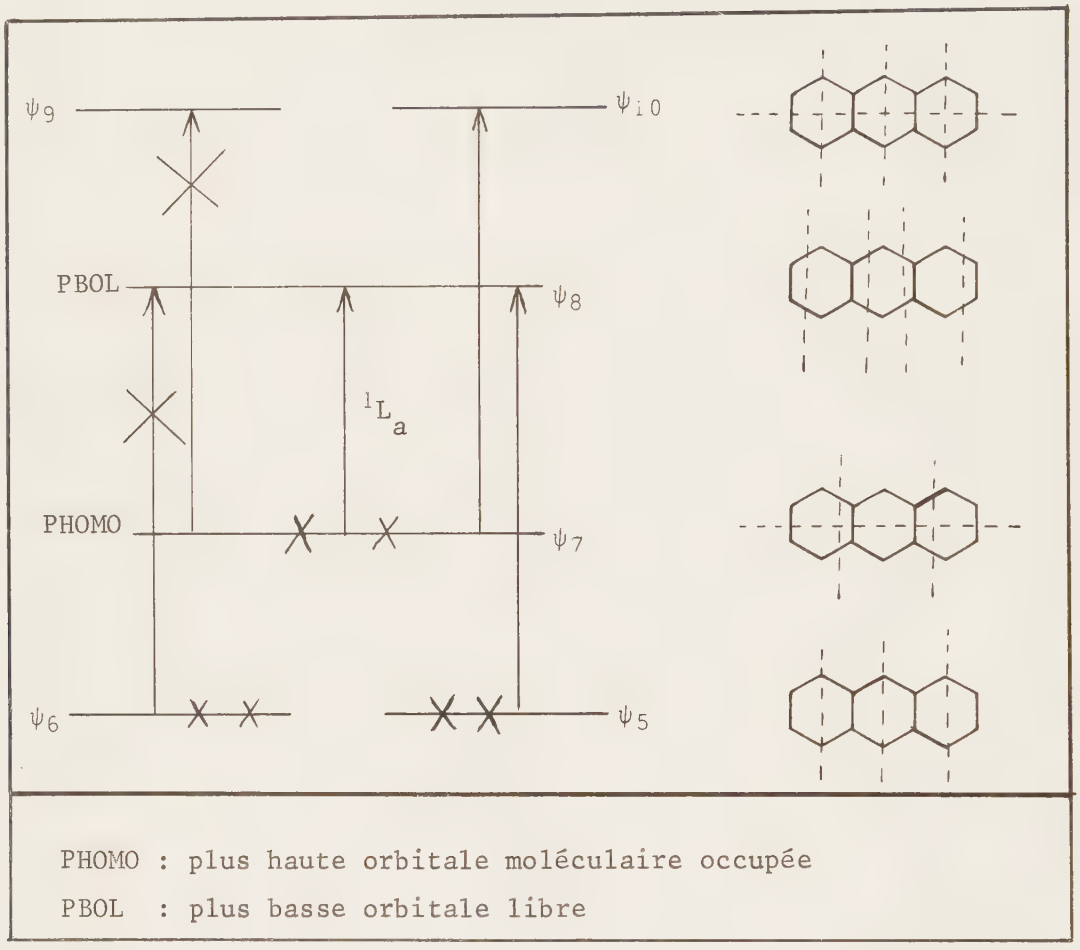


Fig. 2

En général, le spectre ultraviolet d'un dérivé monosubstitué subit un décalage bathochrome par rapport à l'anthracène *(1)*, et l'amplitude du décalage ($\Delta\nu_1$) de la première transition électronique varie selon la nature et la position du substituant (tableau I). L'ordre observé est généralement le suivant (sauf en cas d'effet stérique, comme nous le verrons plus loin) :

$$\Delta\nu_1(\Sigma\text{-}_9\ A) > \Delta\nu_1\ (\Sigma\text{-}_1\ A) > \Delta\nu_2\ (\Sigma\text{-}_2\ A).$$

---

(1) Ce n'est pas toujours le cas pour les carbures non alternants comme l'azulène (5a)

T A B L E A U I

	λ_1(H)	$\Delta\lambda_1$	$\nu_1 cm^{-1}$	$\Delta\nu_1 cm^{-1}$	solvant	réf
anthracène	3750 3760	0 0	26.667 26.596	0 0	EtOH cyclohexane	3b
méthyl-9 A	3860	110	25.890	775	EtOH	3b
méthyl-1 A	3760	40	26.385	282	EtOH et	6
méthyl-2 A	3770	20	26.525	142	cyclohexane	6
cyano-9 A	3990	230	25.063	1533	cyclohexane	
cyano-1 A	3960	200	25.252	1344	"	7
cyano-2 A	3910	150	25.575	1021	"	
chloro-9 A	3890	130	25.707	889	cyclohexane	
chloro-1 A	3845	85	26.008	588	"	7
chloro-2 A	3805	45	26.280	316	"	
vinyl-9 A	3880	130	25.773	894	EtOH	
vinyl-1 A	3900	150	25.641	1026	"	8
vinyl-2 A	3830	80	26.110	557	"	
acétyl-9 A	3820	70	26.178	489	EtOH	
acétyl-1 A	3900	150	25.641	1026	"	9
acétyl-2 A	3950	200	25.316	1351	"	
diphényl-9,10 A	3920	170	25.510	1157	EtOH	3b
A = anthracène						

Dans le cas de dérivés polysubstitués et pour des substituants peu conjugables, on observe généralement la règle d'additivité des effets des substituants (tableau II), sauf lorsqu'il existe des interférences stériques (3,6).

T A B L E A U II

	ν_1(H)cm^{-1}	$\Delta\nu_1$(exp)cm^{-1}	$\Delta\nu_1$(calc)cm^{-1}	solvant	ref
DiMe-9,10 A	25.125	1.542	1.550	EtOH	3,6
Me-1 Cl-10 A	25.510	1.086	1.171	cyclohexane	7
Di Cl-1,10 A	25.189	1.407	1.477	"	7
Me-9 CN-10 A	24.510	2.086	2.289	"	7
A = anthracène					

Il y a deux possibilités pour diminuer les tensions de van der Waals intramoléculaires dans le cas d'interactions en péri :

a) la rotation autour des liaisons C_{ar}-Σ; dans la mesure où Σ est conjugué avec le noyau aromatique, il en résulte une diminution de conjugaison qui se traduit par un effet hypsochrome.

C'est ce que l'on observe dans l'acétyl-9, le vinyl-9, le formyl-9, le nitro-9 et le diphényl-9,10 anthracènes (le spectre de ce dernier ressemble à celui du diméthyl-9,10 A) (tableau I).

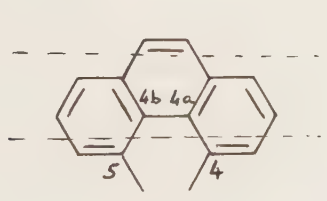
b) la déformation dans le plan et hors du plan des liaisons reliant les substituants au noyau, voire la torsion du noyau lui-même.

Afin d'annuler ou de rendre négligeables les variations de conjugaison dues à la rotation des substituants (cas : *a)*, nous avons choisi des substituants à symétrie cylindrique (Cl, C≡N) ou peu conjugables (groupes alkyles) ; il suffira, dans ces conditions, d'envisager le cas *b*.

Pour prévoir l'influence de la torsion intramoléculaire sur les transitions électroniques, il faut savoir quelles sont les liaisons qui subissent la plus grande déformation.

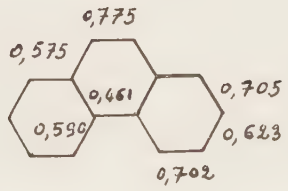
En effet, selon J.N. MURRELL (2c), l'énergie d'une orbitale décroît si les liaisons qui sont tordues comportent un noeud et croît si elles n'ont pas de noeud. A cause de la parité des orbitales de Hückel des hydrocarbures alternants, une liaison qui a un noeud dans ψ_r (liante) n'a pas de noeud dans ψ-r (antiliante). Toute distorsion de la molécule qui élève l'énergie de ψ_r abaisse celle de ψ-r et réciproquement.

Ceci est parfaitement illustré pour le diméthyl-4,5 phénanthrène : l'interférence des méthyles se répercute surtout sur la liaison 4a - 4b *(fig.3)* d'autant plus aisément déformable que son indice de liaison mobile (0,461) est peu élevé (2c).



ψ_7

(PHOMO)



indices de liaison mobile (LCAO)

Fig. 3

La structure radiocristallographique n'a pas été déterminée mais un calcul récent de KITAIGORODSKY et DASHEVSKY (10) révèle que les angles $\widehat{C_4, C_{4a}, C_{4b}}$ et $\widehat{C_{4a}, C_{4b}, C_5}$, sont très voisins de 120° et que les atomes de carbone des groupes CH_3 sont situés à 1,24 Å de part et d'autre du plan moyen, ce qui entraîne une forte distorsion du noyau et vraisemblablement (ceci n'a pas été étudié) un allongement de la liaison C_{4a} - C_{4b}.

Cette liaison n'a pas de noeud dans la plus haute orbitale moléculaire occupée, ψ_7. On doit s'attendre à un effet bathochrome pour la bande ^1L_a (2c) ; on trouve $\Delta\nu = 2300cm^{-1}$ ce qui est très élevé en comparaison de l'effet bathochrome de deux CH_3 qui n'interfèrent pas, par exemple pour le diméthyl-2,5 phénanthrène : $\Delta\nu = 570cm^{-1}$.

Signalons que HEILBRONNER et MURRELL (11) ont montré, par la suite, que la transition ^1L_a ne faisait pas intervenir uniquement le transfert d'un électron de ψ_7 à ψ_8 mais qu'il fallait tenir compte d'une interaction de configuration avec la transition $\psi_6 \rightarrow \psi_9$; la contribution de celle-ci n'est que de 25% environ, si bien que la conclusion théorique précédente n'est pas qualitativement modifiée.

Dérivés de l'anthracène : bande ^1L_a

Dans le cas des dérivés de l'anthracène, il est raisonnable d'admettre (comme nous le verrons pour le dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène) que les liaisons les plus éprouvées sont : C_1-C_{9a} ; C_{9a}-C_9 ; C_9-C_{8a} et C_{8a}-C_8. Connaissant les coefficients C_{rs} des différentes orbitales moléculaires (5b) il est possible de représenter (12) ψ_7 (PHOMO) et ψ_8 (PBOL) pour les liaisons comprises entre C_8 et C_1 *(fig. 4)*.

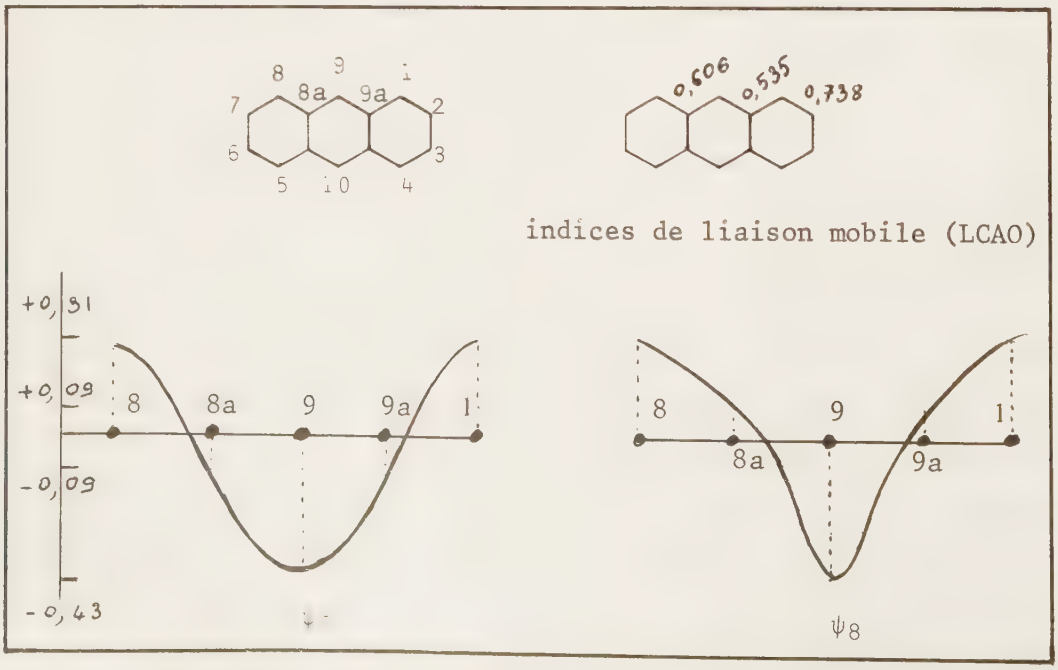


Fig. 4

1°) Les liaisons C_1-C_{9a} et C_8-C_{8a} possèdent un noeud dans ψ_7 et la déformation doit théoriquement entraîner pour ^1L_a un effet hypsochrome.

2°) Au contraire, la déformation des liaisons C_9-C_{9a} et C_9-C_{8a} pour lesquelles l'orbitale ψ_7 est liante et l'orbitale ψ_8 antiliante doit provoquer un décalage bathochrome.

La déformation supposée identique pour les deux types de liaison, fait varier l'intégrale d'échange pour une liaison, de $\Delta\beta$; en appliquant la relation :

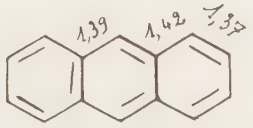
$$dE = p_{rs}\, d\beta_{rs}$$

on trouve que l'énergie de ψ_7 est affectée pour les liaisons considérées de :

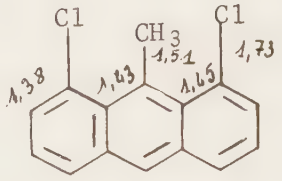
$$\Delta E\ (1\text{-}9a) = -(0{,}31 \times 0{,}09)\,\Delta\beta$$
$$\Delta E\ (9\text{-}9a) = +(0{,}43 \times 0{,}09)\,\Delta\beta$$
$$\Delta E\ (\psi_7) = +(0{,}12 \times 0{,}09)\,\Delta\beta$$

L'énergie de ψ_7 augmente ; corrélativement celle de ψ_8 diminue de la même quantité. L'effet stérique doit donc conduire théoriquement à un déplacement bathochrome du spectre des dérivés périsubstitués par rapport à celui de leurs isomères.

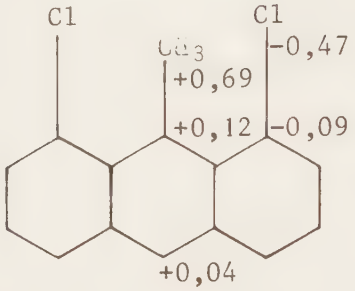
On pourrait objecter que les liaisons 1-9a et 8-8a, dont l'indice de liaison (0,535) est plus faible que celui des liaisons 8a-9 et 9-9a (0,606) sont plus sensibles à la déformation. En réalité, ces dernières sont plus déformées : les liaisons qui partent du carbone n°9 subissent en effet plus de contrainte que les autres, comme l'attestent en général les modèles et en particulier la structure radiocristallographique *(fig. 5)* du dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (13).



longueurs de liaison(Å)
anthracène (14)



longueurs de liaison(Å)



déformations hors du plan (Å)

Fig. 5

Dérivés de l'anthracène : bande ^1B_b

Il est difficile d'appliquer à l'état ^1B_b le raisonnement tenu pour l'état ^1L_a à cause de la dégénérescence des états $\psi_5 \rightarrow \psi_8$ et $\psi_7 \rightarrow \psi_{10}$ *(fig. 3)*. Néanmoins, la transition $^1B_b \leftarrow {}^1A$ est polarisée longitudinalement comme les états dégénérés dont l'interaction de configuration ne fait pas disparaître les traits caractéristiques.

Ainsi, la substitution ne doit pas avoir une grande influence sur ψ_5 et sur ψ_{10} puisque les atomes de carbone portant les substituants sont situés sur des noeuds. En revanche, les niveaux d'énergie de ψ_7 et ψ_8 sont comme on vient de le voir, respectivement élevé et abaissé en cas de déformation moléculaire.

Pour des molécules subissant la tension en péri, on peut donc prévoir un effet bathochrome pour la deuxième transition électronique.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I - TRANSITION ^1L_a

A / DERIVES 1-10 et 1-9 et 1,8,10 et 1,8,9 COUPLES D'ISOMERES

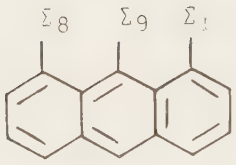
1°) Déplacement spectral

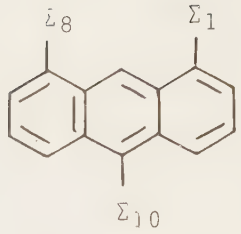
Pour mettre en évidence l'interaction en péri, nous avons comparé directement, pour une série de couples d'isomères, les dérivés substitués en 1,9 et 1,10 d'une part, 1,8,9 et 1,8,10 d'autre part *(fig. 6)*.

Rappelons que la règle d'additivité prévoit qu'en l'absence d'effet stérique (et d'effet direct), les transitions électroniques ^1L_a pour les isomères d'un même couple devraient être d'énergie identique, ou du moins très voisine. En effet, on a vérifié que la différence d'orientation relative des substituants n'introduisait pas d'écart sensible dû à l'effet électronique (2), notamment pour les dinitriles où celui-ci devrait être le plus fort (tableau III).

T A B L E A U III

	ν_1(H) cm^{-1}	$\Delta\nu_1$ (cm^{-1})	ν_2(B) cm^{-1}	$\Delta\nu_2$(B) cm^{-1}
Di Cl-1,5 A	25.773	0	38.759	0
Di Cl-1,8 A	25.773	0	38.759	0
Di CN-1,5 A	25.175	0	39.292	0
Di CN-1,8 A	25.062	- 95	39.447	155





	Σ_8	Σ_9	Σ_1		Σ_8	Σ_{10}	Σ_1
1 a	H	CH_3	CN	1 b	H	CH_3	CN
2 a	H	CH_3	CH_3	2 b	H	CH_3	CH_3
3 a	H	CH_3	Cl	3 b	H	CH_3	Cl
4 a	H	iPr	Cl	4 b	H	iPr	Cl
5 a	CN	CH_3	CN	5 b	CN	CH_3	CN
6 a	CN	CH_3	Cl	6 b	CN	CH_3	Cl
7 a	Cl	CH_3	Cl	7 b	Cl	CH_3	Cl

Fig. 6

On observe (tableau IV) un déplacement bathochrome systématique de la bande ^1L_a pour les spectres des composés substitués en péri par rapport aux isomères en -1,10. Il existe un certain parallélisme entre la contrainte stérique et le décalage vers les grandes longueurs d'onde (tableau V).

Il convient de noter une anomalie pour les dérivés diméthylés : les groupes CH_3 sont capables de s'imbriquer l'un dans l'autre si bien

que la tension doit être moins forte que ne l'indique le calcul grossier du tableau V. Toutefois, cette explication ne paraît pas suffisante et nous verrons qu'il faut tenir compte aussi d'un certain caractère de liaison entre les groupes qui interfèrent, responsable lui-aussi d'un déplacement vers le visible. Il est lié à la polarisabilité des groupes en interaction.

Dans le cas des dérivés trisubstitués, les décalages ($\Delta\nu_1$) sont beaucoup plus intenses que pour les dérivés disubstitués. Les modèles montrent, en effet, que la déformation affecte nettement, non seulement, les liaisons mais aussi la planéité du noyau anthracènique. La torsion est particulièrement significative pour le dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène, comme on l'a déjà vu *(fig. 5)*.

T A B L E A U V

Interaction	Distance théorique (Å)	Distance de van der Waals (Å)	Contrainte stérique	$\Delta\nu_1$ (cm^{-1}) (1,8,9)-(1,8,10)
CH_3 ... CN	2,40	3,60	1,20	- 119
CH_3 ..... CH_3	2,40	4,00	1,60	- 198
CH_3 Cl	2,40	3,80	1,40	- 325
CN.....CH_3....CN	4,80	7,20	2,40	- 460
CN.... CH_3....Cl	4,80	7,40	2,60	- 584
Cl.... CH_3....Cl	4,80	7,60	2,80	- 860

Rayons de van der Waals d'après L. PAULING (17)
Epaisseur de la triple liaison dans C≡N, env. 1,60 Å (18)

Dérivés disubstitués	λ_1(H)Å	$\nu_1 cm^{-1}$	$\Delta\nu_1 cm^{-1}$ (1,9)-(1,10)	λ_2(B)Å	$\nu_2 cm^{-1}$	$\Delta\nu_2 cm^{-1}$ (1,9)-(1,10)	Solvant	Réf.
CN-1 Me-9 A (1a)	4 115	24.301	- 149	2.610	38.314	74	cyclohexane	
CN-1 Me-10 A (1b)	4 090	24.450	0	2.605	38.388	0		
Me-1 Me-9 A (2a)	3 910	25.575	- 198	2.590	38.610	- 300	EtOH	15
Me-1 Me-10 A (2b)	3.880	25.773	0	2.570	38.910	0		
Cl-1 Me-9 A (3a)	3.950	25.316	- 325	2.595	38.535	- 224	Et_2O	16
Cl-1 Me-10 A (3b)	3.900	25.641	0	2.580	38.759	0		
Cl-1 iPr-9 A (4a)	3.995	25.031	- 512	2.622	38.138	- 353	cyclohexane	
Cl-1 iPr-10 A (4b)	3.915	25.543	0	2.598	38.491	0		

Dérivés trisubstitués	λ_1(H)Å	$\nu_1 (cm^{-1})$	$\Delta\nu_1 cm^{-1}$ (1,9,8)-(1,10,8)	λ_2(A)	$\nu_2 cm^{-1}$	$\Delta\nu_2 cm^{-1}$ (1,9,8)-(1,10,8)	Solvant	
di CN-1,8 Me-9 A (5a)	4.210	23.753	- 460	2.605	38.387	- 372	Et_2O	
di CN-1,8 Me-10 A (5b)	4.130	24.213	0	2.580	38.759	0		
Cl-1 CN-8 Me-9 A (6a)	4.190	23.866	- 584	2.635	37.951	- 659	Et_2O	
Cl-1 CN-8 Me-10 A (6b)	4.090	24.450	0	2.590	38.610	0		
diCl-1,8 Me-9 A (7a)	4.105	24.361	- 860	2.610	38.314	- 748	EtOH	
diCl-1,8 Me-10 A (7b)	3.965	25.221	0	2.560	39.062	0		

A = anthracène $\quad \lambda_1$ = bande H de la transition ^1L_a $\quad \lambda_2$ = bande B de la transition ^1B_b

2) Structure fine

Sur les spectres superposés des couples d'isomères comme par exemple 7 a et 7 b *(fig. 7)*, on constate une diminution de structure fine pour les isomères 1,8,9 ou 1,9. C'est un phénomène général : il a déjà été observé aussi pour le diméthyl-4,5 phénanthrène ou le diméthyl-4,5 chrysène (1b).

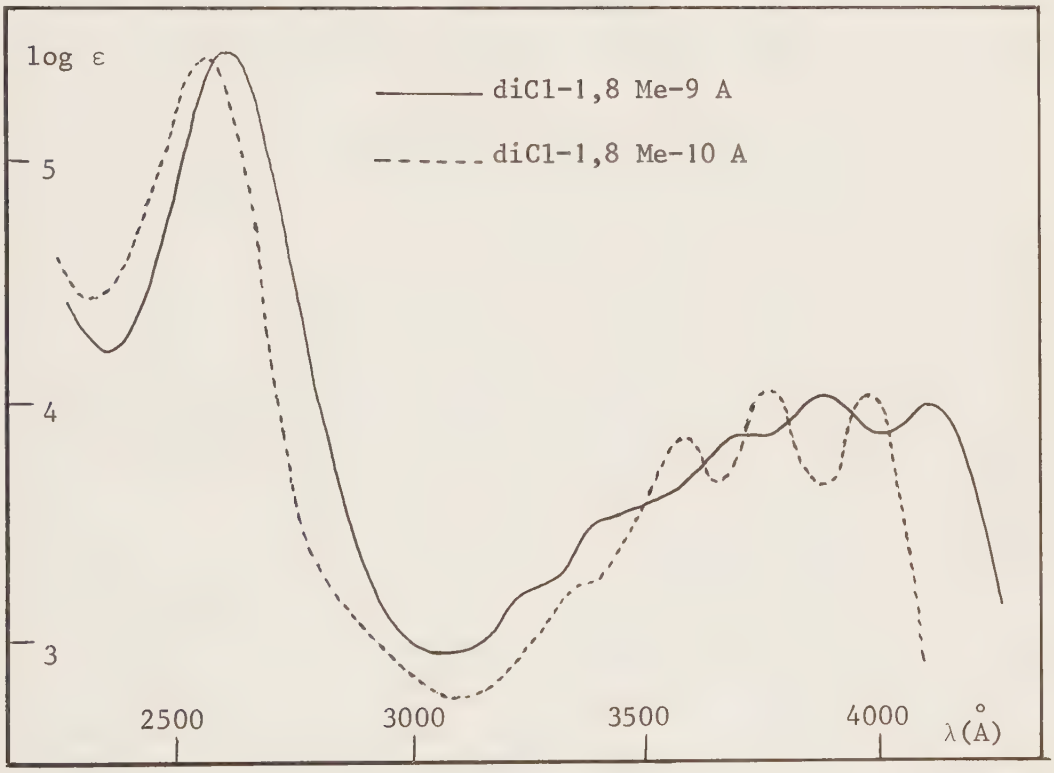


Fig. 7

Cette tendance à l'égalisation des populations dans les niveaux de vibration-rotation du squelette dans l'état excité paraît traduire l'interaction des substituants.

On peut remarquer également que le spectre de fluorescence du chloro-1 méthyl-9 anthracène est moins bien résolu que celui de son isomère-1,10 *(fig. 8)* et qu'il est décalé vers les grandes longueurs d'onde; la diminution de structure fine est le signe du mélange des niveaux vibroniques moléculaires à l'état fondamental.

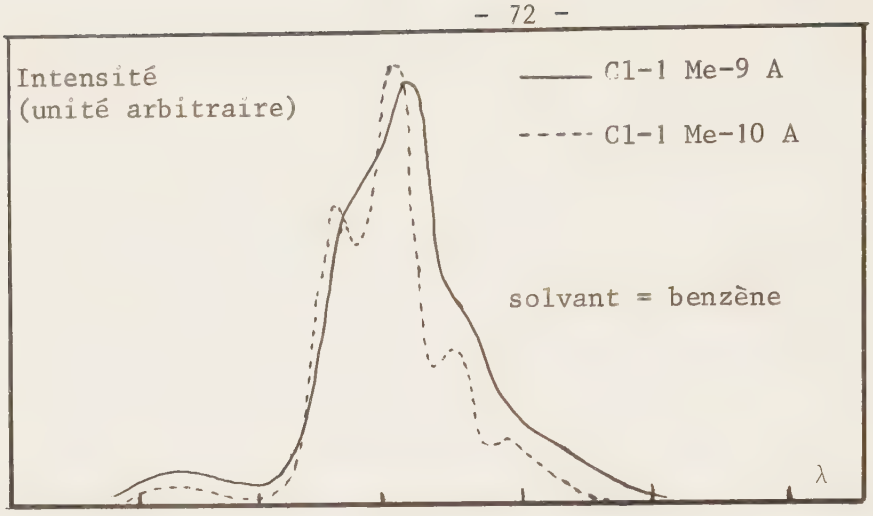


Fig. 8

B / DERIVES DISUBSTITUES EN -1,9

1°) Déplacement bathochrome

L'étude des spectres des dérivés alkylés en méso 1a, 3a, et 8 à 23 permet de comparer des composés tous substitués sur les mêmes sommets il est raisonnable d'admettre que la variation d'effet électronique lorsqu'on passe du méthyle au néopentyle est négligeable devant l'augmentation du volume des groupes.

Pour les alkyl-9 anthracènes, les spectres ne varient pratiquement pas lorsqu'on substitue progressivement les hydrogènes du groupe méthyle (tableau VI).

Toutefois, le tertiobutyl-9 anthracène se classe à part : son spectre *(fig. 10)* moins bien résolu que celui des autres dérivés de la série est décalé vers les grandes longueurs d'onde : $\Delta\nu_1 = 330 cm^{-1}$ et $\Delta\nu_2 = -550 cm^{-1}$ ceci témoigne de la forte interaction du groupe tertiobutyle avec les atomes voisins.

R_9 / R_1	Me	Et	nPr	nBu	néopent.	iPr
H	8	9	10	11	12	13
CN	1a	14	15	16	17	18
Cl	3a	19	20	21	22	23

Fig. 9

T A B L E A U VI

Σ_1	R_9	λ_1(H)Å	ν_1 cm^{-1}	$\Delta\nu_1 cm^{-1}$	λ_2(B)Å	ν_2 cm^{-1}	$\Delta\nu_2 cm^{-1}$	Solvant
H	Me	3860	25.907	0	2568	38.940	0	cyclohexane
"	Et	3865	25.873	- 34	2570	38.910	- 30	"
"	nPr	3865	25.873	- 34	2570	38.910	- 30	"
"	nBu	3865	25.873	- 34	2570	38.910	- 30	"
"	néopentyl	3865	25.873	- 34	2568	38.940	0	"
"	iPr	3865	25.873	- 34	2573	38.865	- 75	"
"	tBu	3910	25.575	- 332	2605	38.388	- 552	"
CN	Me	4115	24.301	0	2610	38.314	0	"
"	Et	4120	24.272	- 29	2615	38.240	- 74	"
"	nPr	4125	24.242	- 59	2613	38.270	- 44	"
"	nBu	4125	24.242	- 59	2615	38.240	- 74	"
"	néopentyl	4130	24.213	- 88	2620	38.168	- 146	"
"	iPr	4138	24.166	- 135	2623	38.124	- 190	"
Cl	Me	3965	25.221	0	2610	38.314	0	"
"	Et	3967	25.207	- 14	2607	38.358	+ 44	"
"	nPr	3965	25.221	0	2608	38.343	+ 29	"
"	nBu	3968	25.202	- 19	2610	38.314	0	"
"	néopentyl	3990	25.063	- 158	2620	38.168	- 146	"
"	iPr	3995	25.031	- 190	2622	38.139	- 175	"

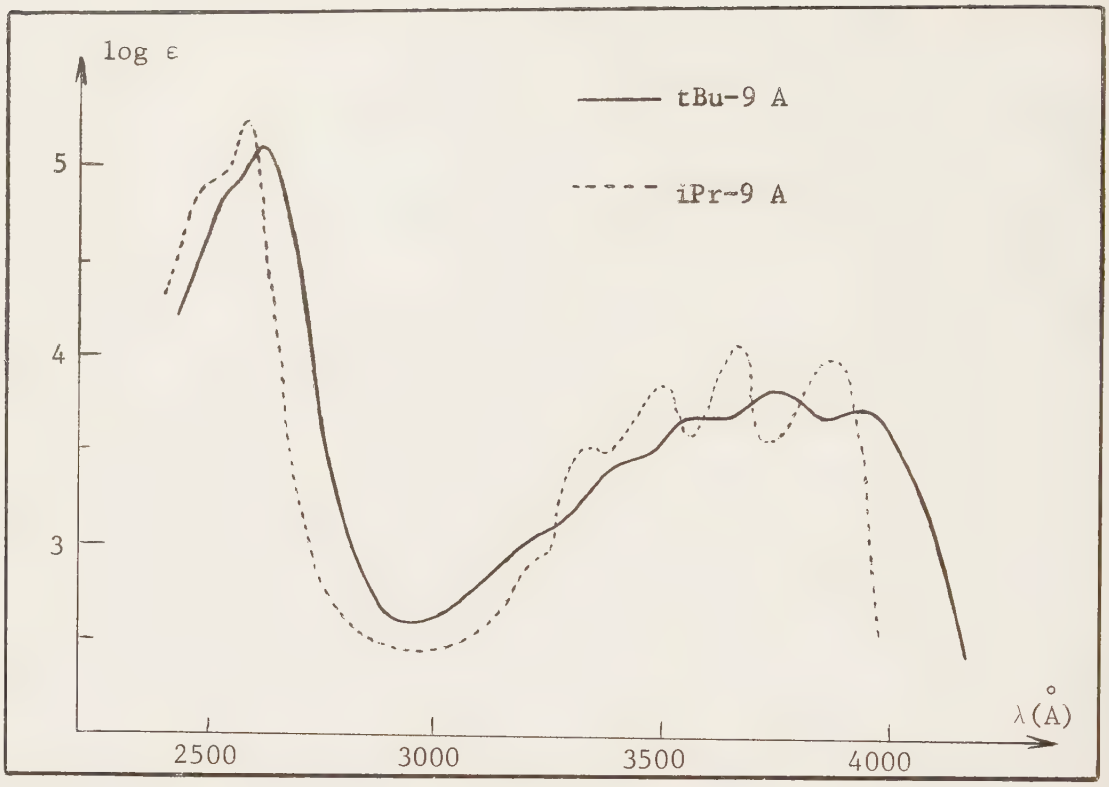

log ε
tBu-9 A
iPr-9 A
5
4
3
λ(Å)
2500
3000
3500
4000

Fig. 10

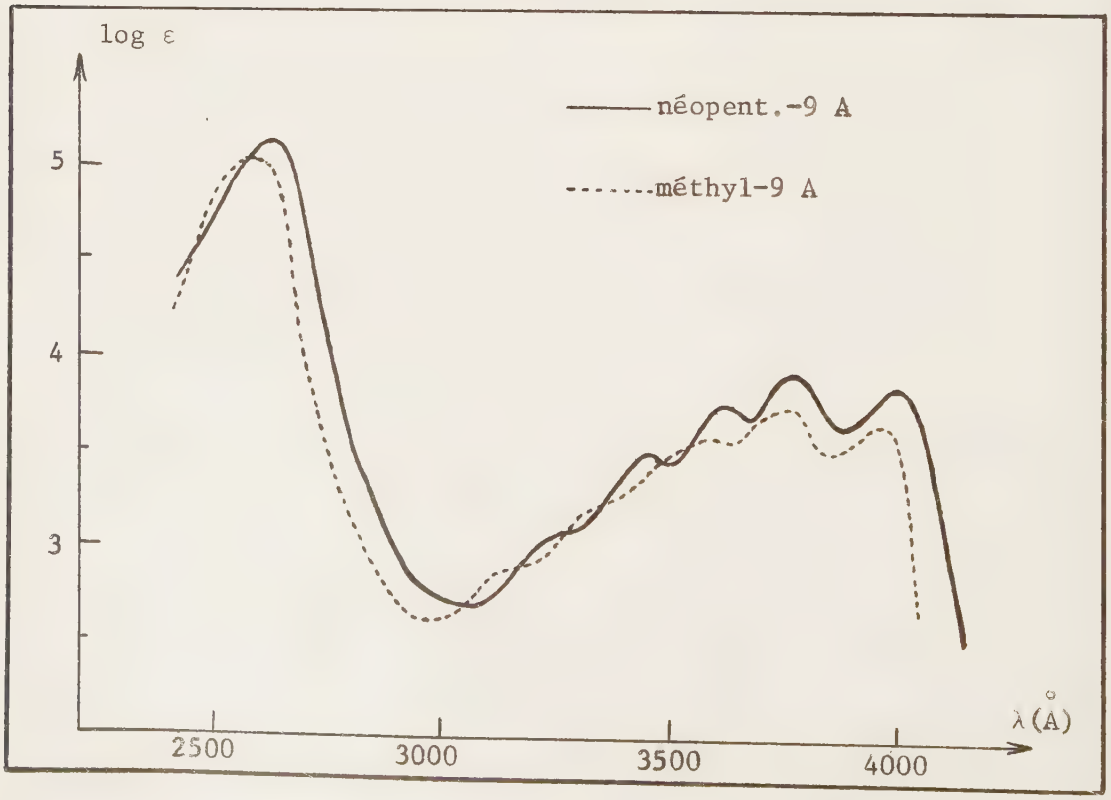

log ε
néopent.-9 A
méthyl-9 A
5
4
3
λ(Å)
2500
3000
3500
4000

Fig. 11

Pour la série des nitriles en 1 (composés 1a, 14 à 18) la bande ^1L_a n'est pratiquement pas déplacée. On note de légers glissements pour les composés 17 et 18, qui sont dans la limite des erreurs. Il est intéressant de les comparer aux dérivés chlorés (3a et 19 à 23). Pour ceux-ci en effet, un faible effet bathochrome se manifeste pour les dérivés néopentylé et isopropylé $\Delta\nu_1$ = - 158 et - 190 respectivement.

Il semble que le remplacement progressif des H du méthyle n'ait pas une grosse influence sur la tension moléculaire car le groupe est rejeté hors du plan moyen de la molécule. Pour le néopentyle cependant(1) et pour l'isopropyle, un surcroît de tension se manifeste par un léger rapprochement des niveaux d'énergie des orbitales ψ_7 et ψ_8.

2°) Structure fine

Contrairement à ce que l'on avait observé en comparant les isomères 1-9 et -1,10, la structure vibrationnelle des dérivés néopentylé et isopropylé est mieux résolue que celle du dérivé méthylé *(fig. 11)*. Ce phénomène doit être en rapport avec une plus grande rigidité de l'état excité qui se manifeste par un empêchement à la rotation dû à la ramification des groupes alkyles.

II - DEUXIEME TRANSITION- BANDE ^1B_b

1°) Couples d'isomères

L'examen du tableau IV permet de se rendre compte d'un effet bathochrome systématique pour la deuxième transition. Mais la relation avec l'encombrement stérique paraît moins nette que pour $\Delta\nu_1$ malgré un accroissement de $\Delta\nu_2$ lorsqu'on passe des dérivés disubstitués aux tri-

---

(1) Le spectre RMN révèle une inéquivalence magnétique des protons de CH_2 du groupe néopentyle.

substitués ($\Delta\nu_2$ disubst.: 300 à 350 cm^{-1}, $\Delta\nu_2$ trisubst. : 380 à 750cm^{-1}).

2°) Dérivés disubstitués en -1,9

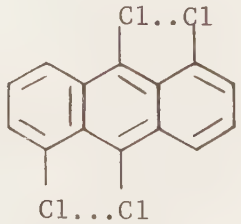
Les valeurs de $\Delta\nu_2$ sont très faibles sauf pour le tertiobutyl-9 anthracène et sont parallèles à celles observées pour $\Delta\nu_1$.

III - AUTRES CAS D'EFFET PERI

1°) Dérivés polychlorés

Lors d'une étude de dérivés polychlorés naphtaléniques, anthracéniques et naphtacéniques, E. CLAR et Ch. MARSCHALK (19) ont mis en évidence une exaltation de l'effet bathochrome due à l'interférence d'atomes de chlore en péri. Tout en admettant une certaine déformation par suite de la tension de van der Waals (1,20 Å), ils ont conclu que le phénomène observé pouvait être attribué à un recouvrement des orbitales des chlores voisins ayant un certain caractère de liaison π et entraînant l'extension du système conjugué.

En utilisant les données des auteurs précédents, nous avons calculé l'écart à l'additivité pour le tétrachloro-1,5,9,10 anthracène 24 (tableau VII). On trouve $\Delta\Delta\nu_1$ = - 544 cm^{-1} et $\Delta\Delta\nu_2$ = - 302 cm^{-1}.



24

Si l'on admet en première approximation que le décalage bathochrome doit provenir de deux interactions Cl ... Cl, on retrouve des valeurs voisines à celles observées pour l'interaction, CH_3 ... Cl.

	$\Delta\nu_1 cm^{-1}$	$\Delta\nu_2 cm^{-1}$	Contrainte stérique (A)
CH_3 ... Cl	- 325	- 224	1,40
Cl ... Cl	- 272	- 156	1,20

Aussi semble-t-il nécessaire de nuancer fortement la suggestion de CLAR et tenir compte du fait que la déformation du noyau peut aussi entraîner un effet bathochrome. La structure radiocristallographique du tétrachloro-1,4,5,8 naphtalène (20) ne peut nous renseigner suffisamment sur les distorsions subies par les polychloroanthracènes.

Signalons que KOTYUG et PLAKHOV (21) étudiant les polychloronaphtalènes, ont estimé, contrairement à l'hypothèse de CLAR, qu'il s'agissait uniquement d'un effet stérique.

2°) Dérivés polyphénylés

De nombreux dérivés polyphénylés d'hydrocarbures aromatiques ont été synthétisés et étudiés par Ch. DUFRAISSE et ses collaborateurs (22) (notamment R.G. DOURIS et Y. LEPAGE). Nous examinerons uniquement les résultats obtenus en spectroscopie UV, pour la série anthracénique, contenus dans le tableau VIII.

L'exaltation est d'environ - 600cm^{-1} pour quatre phényles et - 1800 cm^{-1} pour six phényles accolés en péri pour la bande ^1L_a, tableau VIII.

Les auteurs ont interprété ce phénomène par une *"résonance tridimensionnelle"*, du système orthogonal s'exerçant à travers l'espace sans l'aide de liaisons lorsque certaines conditions de symétrie sont réalisées.

T A B L E A U VII

	λ_1(H)Å	$\nu_1 cm^{-1}$	$\Delta\nu_1$ obs.	$\Delta\nu_1$ calc.	$\Delta\Delta\nu_1$	λ_2(B)Å	ν_2 cm^{-1}	$\Delta\nu_2$ obs.	$\Delta\nu_2$ cal.	$\Delta\Delta\nu_2$
A	3 745	26 702	0			2 515	39 761	0		
Di Cl-1,5 A	3 890	25 707	995			2 580	38 760	999		
Di Cl-9,10 A	4 010	24 938	1744			2 590	38 610	1151		
Tétra Cl-1,5,9,10 A	4 270	23 419	3283	2 739	544	2 680	37 313	2452	2 150	302
A = anthracène Solvant : EtOH température ordinaire.										

Ces importants résultats ont été étudiés du point de vue mathématique (23) et l'on montre effectivement que la conjugaison n'est pas totalement absente dans des systèmes aromatiques orthogonaux en raison de la persistance de certaines intégrales de résonance entre atomes éloignés.

Mais, sur la base de nos résultats, il ne faut pas exclure l'apport d'un certain degré de distorsion moléculaire dans l'exaltation de l'effet bathochrome observé.

L'idée d'une forte distorsion du tétraphényl-1,4,9,10 anthracène avait été soutenu également par Y. HIRSHBERG (24).

L'hypothèse a été émise que dans un dérivé comme le diphényl-5,6 naphtacène, les noyaux benzéniques ne sont pas rigoureusement perpendiculaires au noyau naphtacénique mais que l'angle oscillerait entre 80 et 90°, ce qui serait suffisant pour justifier par le calcul les décalages observés (DAUDEL et CHALVET (25)).

La structure du dichloro-5,6 diphényl-11,12 naphtacène a été déterminée et calculée par KITAIGORODSKY et coll. (10). Des déviations hors du plan (0,28 Å pour les carbones 11 et 12, 0,70 Å pour les atomes de carbone des noyaux benzéniques liés à C_{11} et C_{12} ainsi qu'une augmentation de l'angle $\widehat{C_{11}\text{-}C_{11a}\text{-}C_{12}}$ ($\simeq$ 129°) sont la preuve d'une nette distorsion.

Tout récemment, O. CHALVET et ses collaborateurs (26) ont montré, grâce à la structure radiocristallographique du tétraphényl-1,4,5,8 naphtalène qu'il fallait tenir compte, en partie, de la déformation moléculaire dans l'effet bathochrome.

On observe donc des *déformations du noyau* dans les polyphénylanthracènes d'une ampleur suffisante pour expliquer une partie de l'effet bathochrome. Ce dernier est exalté par la conjugaison tridimension-

nelle proposée par DUFRAISSE et LEPAGE (22).

On peut comparer l'évolution de $\Delta\nu_1$ lorsqu'on passe du chloro-1 méthyl-9 anthracène (- 325 cm^{-1}) au dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (- 860 cm^{-1}) à celle du passage du tétraphényl-1,4,9,10 anthracène (- 592 cm^{-1}) à l'hexaphényl-1,4,5,8,9,10 anthracène (- 1 785 cm^{-1}). Si l'on rapporte les deux derniers résultats à un diphényl-1,9 et à un triphényl-1,8,9 anthracènes hypothétiques, on devrait trouver un $\Delta\nu_1$, très approximativement, de l'ordre de $\frac{592}{2}$ et $-\frac{1785}{2}$ respectivement.

On comparera ces valeurs à celles de la contrainte stérique calculée en prenant 1,70 Å (ou 1,85 Å) pour demi-épaisseur du noyau benzénique (17, 18).

Interaction	Contrainte (Å)	$\Delta\nu_1$ (cm^{-1})
Cl .... CH_3 Cl	2,80	- 860
C_6H_5... C_6H_5 ... C_6H_5	2,00 à 2,60	- 892

Pour un même effet bathochrome, la tension de van der Waals est moindre pour les dérivés polyphénylés. Cette observation donne une idée grossière† de l'importance de la conjugaison directe entre les noyaux phényles.

La conjugaison transannulaire s'exerce longitudinalement et doit sans doute expliquer l'*intense exaltation* observée pour la bande ^1B_b de même polarisation ; (- 1 500 cm^{-1} pour le tétraphényl-1,4,9,10 anthracène et - 4000 cm^{-1} pour l'hexaphényl-1,4,5,8,9,10 anthracène). Ces valeurs proviennent de calculs sur les fréquences estimées d'après les spectres publiés par Ch. DUFRAISSE et Y. LEPAGE (22) (tableau IX).

---

† - *Le problème est ici plus complexe : la conjugaison des phényles avec l'anthracène est modifiée par rotation des substituants autour des liaisons C-C qui les joignent au substrat.*

T A B L E A U VIII

Composés	$\lambda_1$max (Å)	$\nu_1$max cm^{-1}	$\Delta\nu_1$max.obs.	$\Delta\nu_1$max.calc.	$\Delta\Delta\nu_1 cm^{-1}$	solvant
Anthracène	3 565	28.050				
Ph-9 A	3 635	27.510	540			cyclohexane
Di Ph-9,10 A	3 720	26.882	1 168			cyclohexane alcool
Di Ph-1,4 A	3 710	26 954	1 096			benzène
Tétra Ph-1,4,9,10 A	3 985	25 094	2 956	2 364	592	benzène
Hexa Ph-1,4,5,8,9,10 A	4 385	22 805	5 245	3 460	1 785	benzène

Ph : phényl - λ max représente la longueur d'onde de la crête maximale de la bande ^1L_a

TABLEAU IX

Composés	λ_2(B) Å	λ_2(B) cm^{-1}	$\Delta\nu_2$ obs.	$\Delta\nu_2$ calc.	$\Delta\Delta\nu_2$ cm^{-1}
Anthracène	2520	39.680			
DiPh-9,10 A	2570	38.910	770		
DiPh-1,4 A	2570	38.910	770		
Tétra Ph-1,4,9,10 A	2740	36.495	3.185	1.540	1.645
Hexa Ph-1,4,5,8,9,10 A	3020	33.115	6.565	2.310	4.255
Ph = Phényl -		λ_2(B) : maxima de la bande ^1L_b (22)			

CONCLUSION

Dans de très nombreux exemples, l'effet péri se traduit par un déplacement du spectre d'absorption ultraviolette.

Grâce à la comparaison directe d'isomères substitués en 1,9 et 1,10 et 1,8,9 et 1,8,10, on a pu montrer que le déplacement bathochrome était vraisemblablement dû, pour une grande part, à la distorsion.

Le modèle grossier basé sur les calculs par la méthode des orbitales moléculaires LCAO permet d'interpréter qualitativement les valeurs relativement faibles des décalages bathochromes généralement observés (comparativement au diméthyl-4,5 phénanthrène, par exemple).

Des études parallèles en I R et R M N confirment que dans tous les composés substitués en péri que nous avons examinés, il existe des perturbations qui ne s'expliquent que par des déformations plus ou moins intenses.

Néanmoins, des résultats obtenus en Diffusion Rayleigh Dépolarisée (D R D) sur certains composés de la même série (1a et b, 3 a et b, 7 a et b) montrent que l'effet péri se manifeste par une légère exaltation de l'anisotropie optique moléculaire (γ^2) ; celle-ci doit être attribuée à un recouvrement d'orbitales entre les substituants dont le résultat est une extension du système conjugué (27). On trouve dans la structure radiocristallographique du dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène des distances entre atomes non liés nettement inférieures à la distance de van der Waals.

Il est donc vraisemblable que l'effet bathochrome lié à la substitution en péri soit dû dans tous les cas à la somme de deux facteurs :

1°) Une déformation du noyau anthracénique (allongement de liaisons, torsion hors du plan) qui affecte davantage les liaisons C-C et

les atomes de carbone du noyau central.

2°) Un recouvrement d'orbitales entre les atomes ou groupes d'atomes non liés qui entraîne une extension du système conjugué. Cette extra-conjugaison abaisse plus fortement l'énergie des états excités que celle de l'état fondamental.

Les deux facteurs sont liés : plus la dimension des groupes est grande, plus la déformation est importante et plus le recouvrement des orbitales augmente la possibilité de liaison directe. Mais les liaisons partielles créées par le rapprochement forcé des atomes ou groupes non liés sont d'autant plus fortes que les électrons mis en jeu sont plus mobiles.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareil : spectrophotomètre électronique Jobin-Yvon ; enregistrement point par point.

Température : 25 à 30°

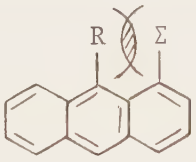
Solvants : selon la solubilité des couples d'isomères on a utilisé le cyclohexane pour spectroscopie (Prolabo), l'alcool éthylique (98°) ou l'éther. Dans ce cas, le changement de solvant n'affecte pratiquement pas la différence de déplacement spectral des dérivés substitués par rapport à leurs isomères.

Précision : on peut apprécier la position des bandes fines avec une précision de $\Delta\lambda = \pm 5$ Å (région de 3 700 à 4 000 Å) et $\Delta\lambda = \pm 2$Å (région de 2500 à 2700 Å) soit environ ± 40 cm^{-1} .

CHAPITRE II

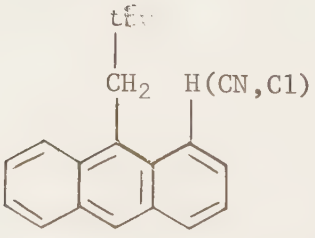
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Divers problèmes posés par l'effet péri ont été abordés en RMN. La substitution en péri se traduit généralement par une compression entre substituants et l'on s'attend, pour des groupes alkyles, à un déblindage qui peut être atténué par l'éjection du groupe R hors du plan du noyau :



Un cas particulier est constitué par le fluoro-1 méthyl-9 anthracène (effet direct d'un atome à spin nucléaire).

A partir d'un certain seuil, la tension de van der Waals peut également provoquer un blocage comme dans le cas de dérivés néopentyliques et se traduire par une inéquivalence magnétique des protons du CH_2.



La spectroscopie RMN permet de montrer que la conformation du groupe vinyle (dans le vinyl-9 anthracène et certains de ses dérivés) n'est pas coplanaire au noyau aromatique.

Enfin, la présence d'un substituant en position 1 peut entraîner l'existence d'un carbone asymétrique dont l'effet s'ajoute à l'effet d'encombrement proprement dit. Ceci a été mis en évidence sur des dérivés isopropylés dihydroanthracéniques. Nous aborderons successivement les diverses parties de cette étude :

I - INFLUENCE DE LA NATURE DU SUBSTITUANT EN PERI SUR LA RESONANCE DES PROTONS DE GROUPES ALKYLES OU VINYLE SITUES EN MESO DANS UNE SERIE DE DERIVES ANTHRACENIQUES DISUBSTITUES EN 1 ET 9

1°) Les Σ-1 méthyl-9 anthracènes

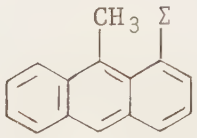
Parmi les différents phénomènes avancés pour expliquer l'effet des substituants sur le déplacement chimique des protons dans les systèmes aromatiques, on peut retenir principalement :

- la variation de la densité de charge autour du cycle due aux effets I et M des substituants
- l'anisotropie magnétique des substituants
- les interactions de van der Waals localisées
- l'effet de champ introduit par le dipôle relatif à chaque substituant.

Il n'a jamais été possible de séparer ces effets d'une manière significative, bien que quelques règles empiriques aient été établies et s'appliquent parfois avec succès (28a, 29).

Dans la série des Σ-1 méthyl-9 anthracènes, on peut penser que le premier effet sera peu important.

Nous avons porté sur le tableau X, la valeur en Hertz du champ de résonance des protons du méthyle en fonction de la nature du substituant en péri.



T A B L E A U X

Σ	$\delta_{(Hz)}^{Me}$	$\left(\delta_{Me}^{\Sigma} - \delta_{Me}^{H}\right)$
H	176,3	0
F	186,6 et 181,8	10,3 et 5,5
CN	208	31,7
Cl	198,5	22,2
CH_3	187,5	11,2
CHO	183	7

Appareil : VARIAN A60 - réf. interne : TMS (δ=0)
conc. ≃ 5% - Solvant : CCl_4

a) On remarque que, quelque soit le substituant Σ, les protons du méthyle en 9 résonnent à un champ plus faible que pour le composé non substitué en péri.

Le déplacement le plus fort est observé lorsque le groupe en position 1 est C≡N dont l'effet le plus important peut raisonnablement être attribué à l'anisotropie magnétique ($\Delta\chi$ = -16,5 x $10^6 cm^3$ x $mole^{-1}$ d'après G.S. REDDY dans CH_3CN (30)) et à l'effet de champ électrique.

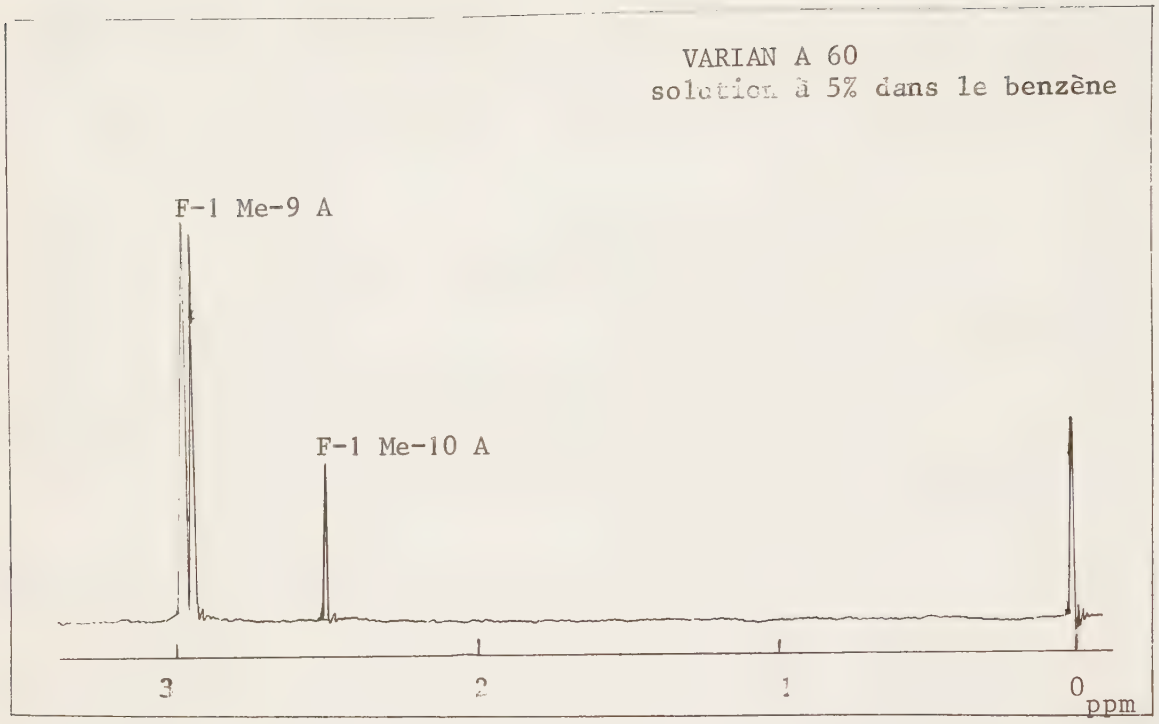
Pour les substituants plus volumineux (en particulier Cl et CH_3) le déblindage observé doit pouvoir être attribué pour une grande part à l'interaction de van der Waals. En effet, si on considère le dérivé diméthylé, le calcul de l'influence de l'anisotropie de liaison du groupe CH_3 (31) au déblindage des protons en péri montre que l'effet moyen, englobant les différents rotamères est nul ou négatif.

Des déblindages de ce type ont été mis en évidence par, notamment :

- ANET et WINSTEIN (32), sur des protons fortement comprimés par des atomes d'hydrogène ou d'oxygène, dans une série de "composés cages".
- W. NAGATA (33) dans une série d'octahydrophénanthrènes.
- R.W. FRANCK et K. YANAGI (34) qui ont noté un déblindage (0,79 ppm) des protons en péri des groupes tertiobutyles, dans le ditertiobutyl-1,4 naphtalène et ses dérivés.

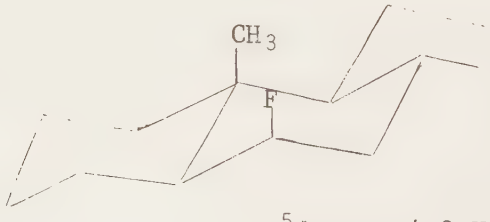
Le critère structural pour l'observation d'un tel effet semble être que la distance entre le proton considéré et l'atome qui le comprime soit notablement inférieure à la somme de leur rayon de van der Waals.

b) Le cas du fluoro-1 méthyl-9 anthracène mérite d'être souligné : on note un dédoublement du pic du CH_3 ($^5J_{H-F}$ = 4,5 Hz) alors que dans les mêmes conditions le signal du CH_3 pour l'isomère 1,10 est unique.



P.C. MYHRE (et coll.) (35) ont montré, grâce à une étude approfondie, que le mécanisme d'un tel couplage à distance (H et F sont séparés par cinq liaisons) devait nécessairement reposer sur une interaction à travers l'espace entre F et H. Ils ont même relié empiriquement l'intensité du couplage et la distance entre les deux atomes. D'après cette relation, F et H devraient être éloignés d'environ 2,5 Å. (En réalité, il s'agit d'un éloignement moyen en raison de la rotation du CH_3).

Notre résultat est à rapprocher du couplage trouvé pour le stéroïde fluoré en 6, représenté ci-dessous (39).



$^5J_{F-H}$ = 4,3 Hz

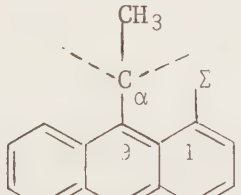
Afin d'augmenter la compression entre ces substituants et l'importance du couplage J_{H-F}, nous avons essayé de synthétiser le fluoro-1 tertiobutyl-9 anthracène ; mais la réaction de tBuMgCl sur les fluoro-1 anthrones conduit surtout au fluoro-1 anthracène (cf première partie).

2°) Les alkyl-9 anthracènes et leurs dérivés substitués en péri par un Cl ou un CN

Les déplacements chimiques des protons portés par le C en α du noyau aromatique et des méthyles terminaux des groupes aliphatiques R ainsi que les principales constantes de couplage sont portées sur le tableau (XI).

a) Comme dans le cas des dérivés méthylés en méso les protons portés par le C α sont toujours déblindés par un Cl ou un CN en péri relativement au composé monosubstitué correspondant.

b) Dans le cas du néopentyl-9 anthracène, on observe bien le spectre attendu pour les protons aliphatiques (deux singulets, l'un (aire 9) situé à 58,2 Hz et l'autre (aire 2) à 219 Hz) ; mais dès qu'on place un CN en péri, les protons du CH_2 ne sont plus équivalents ; si le groupe en péri est un chlore on obtient un système AB sous forme de deux doublets centrés respectivement à 219,5 et 304 Hz. Dans le cas du nitrile un spectre à 100MHz permet de faire apparaître, nettement, le système AB.



T A B L E A U XI

R	Σ	δ(Hz) CH_3	δ(Hz) CH_2 (α)	δ(Hz) CH(α)
CH_2-CH_3	H	85	217	
	Cl	95	242	
	CN	96	243	
$CH_2-CH_2-CH_3$	H	66 +	215 +	
	CN	76 +	236 +	
$CH(CH_3)_2$	H	99,5 / 107,5 J = 8 Hz		274
	Cl	96 / 104 J = 8 Hz		300
	CN	104 / 111,5 J = 7,5 Hz		312
$CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	H	61 +	215 +	
	CN	63 +	235 +	
$CH_2-C(CH_3)_3$	H	58,2	219	
	Cl	41,5	219,5 / 304	J_{AB} = 15Hz
	CN à 100 MHz	85	373 / 510	J_{AB} = 15Hz
	CN † à 60 MHz	51	224 / 306	

Solvant : $DCCl_3$ - VARIAN A 60

+ : massif complexe

† : valeurs calculées à partir des précédentes.

Ce phénomène est à rapprocher de celui observé par M.S. NEWMAN (36) dans le cas du dinéopentyl-1,2 tétraméthylbenzène. Une solution à 5% dans CCl_4 de ce composé fait apparaître, à -30°, un système AB pour les groupes CH_2 $\left(\Delta\delta_{AB} = 0{,}240 \text{ ppm}, J_{AB} = 14{,}2 \text{ Hz}\right)$.

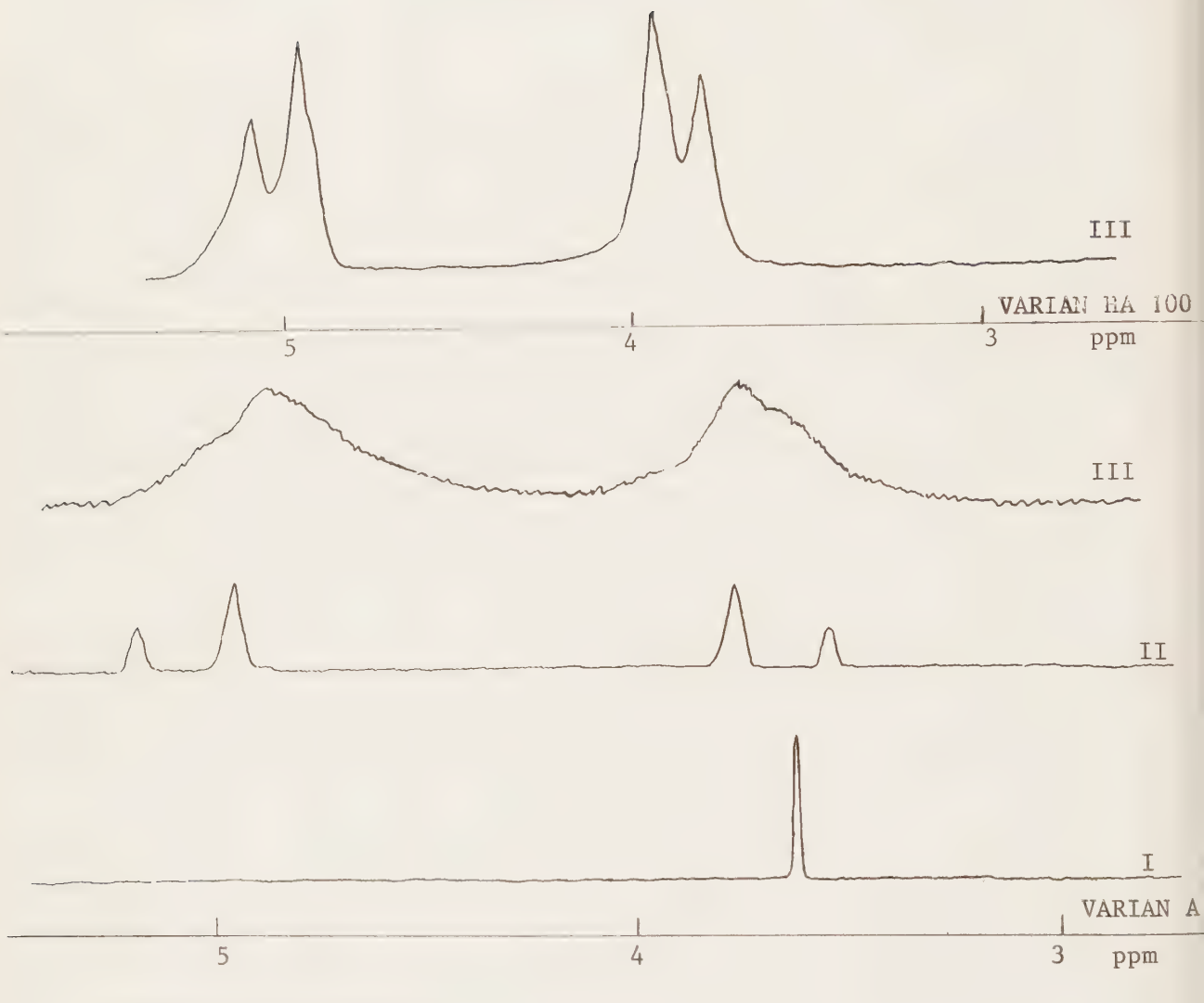
Nous avons ainsi mis en évidence l'influence de la taille du substituant en péri sur la rotation du groupe néopentyle autour de la liaison C_9-C_α.

Dans le cas du chloro-1 néopentyl-9 anthracène la très grande différence de déplacement chimique entre les deux protons du CH_2 (84,5Hz) est le signe du blocage relatif de la conformation : elle met également en évidence la dissymétrie de position des deux protons du CH_2 par rapport au noyau anthracénique et au groupe Cl. Cette différence de déplacement chimique a, à peu près, la même valeur (82,2 Hz) dans le cyano-1 néopentyl-9 anthracène, sans doute moins déformé, mais où le substituant en péri du groupe néopentyle est plus anisotrope que Cl.

Nous avons porté sur la *fig. 12* les signaux de résonance correspondant aux protons du groupe CH_2 des néopentyl-9 anthracènes. Les spectres sont enregistrés à partir de solutions à 5% dans $DCCl_3$.

On observe également un déplacement vers les champs forts du signal de résonance correspondant aux méthyles du groupe néopentyle, lorsque le substituant en péri devient plus encombrant (δ = 58, 51 et 41 Hz, pour, respectivement, Σ = H, CN, Cl) (Tableau XII).

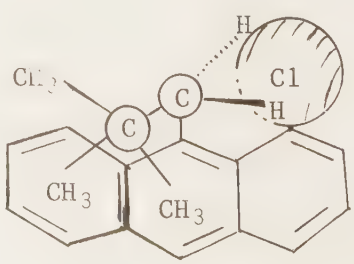
Comme le montrent les modèles moléculaires, les groupes CH_3 sont rejetés vers le centre du système anthracénique par les Σ en péri et se trouvent donc plus fortement blindés.



I - néopentyl-9 anthracène *Fig. 12*

II - chloro-1 néopentyl-9 anthracène

III - cyano-1 néopentyl-9 anthracène



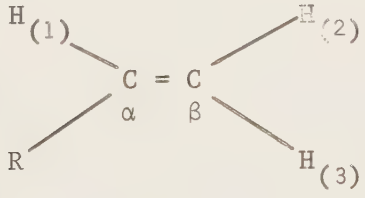
3°) Les dérivés vinyliques aromatiques

Les déplacements chimiques des protons vinyliques du styrène ont été calculés, à partir de leur distance au centre du noyau benzénique, en fonction de l'anisotropie de ce dernier, en supposant la molécule plane (37). Les résultats du calcul sont en accord avec ceux de l'expérience.

Si dans le cas du styrène, il était raisonnable de penser que la conjugaison du groupe vinyle avec le cycle benzénique les maintient dans le même plan, il n'en était plus de même dans le cas du vinyl-9 anthracène comme cela avait, d'ailleurs, été montré par H. BOUAS-LAURENT par spectroscopie UV et IR (7).

Nous avons été amené à étudier le chloro-1 vinyl-9 anthracène au cours du travail présent et par suite à le comparer au vinyl-9 anthracène et au vinyl-9 triptycène obtenu dans une recherche parallèle (38).

Les protons vinyliques de ces composés, que nous représenterons suivant le schéma suivant :



constituent un système AMX, si on utilise un spectromètre fonctionnant sur 100 MHz.

D'une façon générale, les constantes de couplage entre protons vinyliques peuvent varier dans les limites suivantes (28b) :

$$J^{gem}_{2,3}\ (-3,5 \text{ à } 2,5 \text{ Hz}) \ll J^{cis}_{1,2}\ (+4,0 \text{ à } 12,0 \text{ Hz}) < J^{trans}_{1,3}\ (+12 \text{ à } 19\text{Hz}).$$

Les valeurs possibles des constantes de couplage nous permettent d'attribuer les signaux correspondants aux protons 2 et 3. Cette attribution est confirmée par comparaison des spectres obtenus à 60 et 100 MHz.

Le pic du proton H_1 est masqué par le massif aromatique, aussi nous l'avons situé en irradiant successivement les protons H_2 et H_3(1). Lorsqu'on irradie H_2, le proton H_1 n'est plus couplé qu'avec H_3 et on observe dans le massif aromatique l'agrandissement de deux pics séparés d'une distance égale à la constante de couplage entre protons trans ; de même l'irradiation du proton H_3 augmente l'intensité de deux signaux séparés par un couplage entre protons en cis (*fig. 13*).

Dans le tableau XII, on a porté les déplacements chimiques et les constantes de couplage des protons vinyliques.

T A B L E A U XII

	δH_1	δH_2	δH_3	$J_{H_1H_3}$ (trans)	$J_{H_1H_2}$ (cis)	$J_{H_2H_3}$ (gem)
Styrène (X)		312 (X)	342 (X)	17,5	11	1,4
vinyl-9 A	731,4	583,77	549,55	17,80	11,35	2,3
chloro-1 vinyl-9A	778,8	571,9	514,45	17,7	11,1	2,2
vinyl-9 triptycène	706,4	631,2	573,3	18,8	12	1,9

A = anthracène — Appareil : VARIAN HA 100
(X) = VARIAN A 60 — température ≃ 30° - δ et J en Hz
Solvant : $DCCl_3$, conc. 5% — Réf. interne : TMS δ = 0

---

(1) Les spectres ont été tirés par M. GABRIEL que nous tenons à remercier.

Sur la *fig. 13*, nous avons porté, respectivement, de haut en bas, les signaux relatifs aux protons vinyliques des vinyl-9 et chloro-1 vinyl-9 anthracènes et du vinyl-9 triptycène (pour le proton H_1 on indique uniquement la position des deux signaux agrandis lors de l'irradiation du proton H_2 puis H_3).

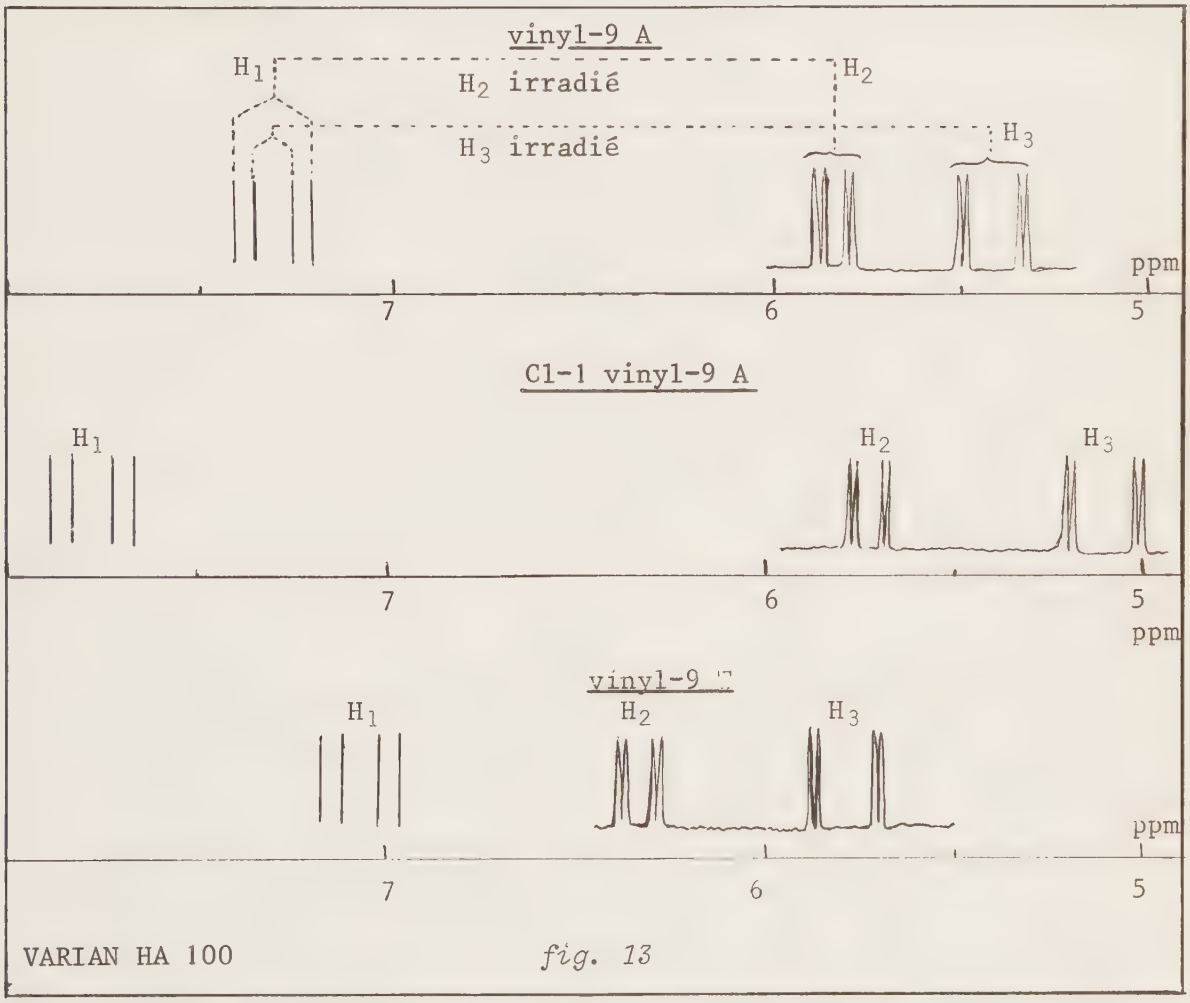
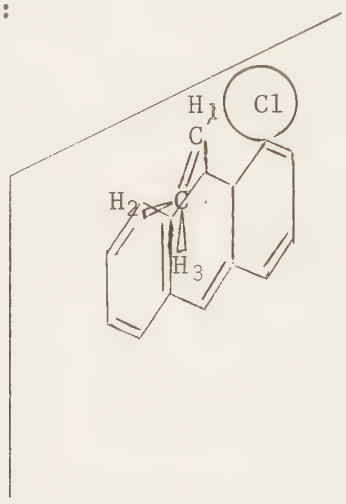


fig. 13

Dans les trois cas, *le proton H_3 résonne à un champ plus fort que le proton H_2*. Ce résultat indique que *le groupe vinyle n'est pas coplanaire au noyau anthracène ou à un noyau benzénique* (vinyl-9 triptycène), car dans le cas contraire, le proton H_3 extérieur au substrat aromatique en serait le plus proche donc le plus déblindé.

En outre, il faut noter que la substitution de l'hydrogène en 1 par le chlore dans le vinyl-9 anthracène déblinde H_1 et blinde H_2 et H_3 relativement à la molécule monosubstituée. C'est le signe d'une rotation supplémentaire du groupe vinyle par rapport au noyau. Le fort déblindage relatif de H_1 (47 Hz) doit vraisemblablement être attribué à la proximité du chlore.

On peut alors représenter le chloro-1 vinyl-9 anthracène selon le schéma suivant :



On observe que, comme pour le vinyl-9 anthracène, le proton H_3 se trouve dans une position de déblindage par le substrat aromatique moins favorable que le proton H_2 *(1)*.

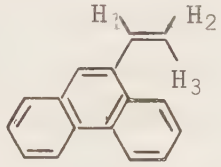
En même temps que nous, GURUDATA (41) a également trouvé une inversion de déplacement chimique pour les protons H_2 et H_3 en passant du styrène à des styrènes orthodisubstitués et il en a tiré des conclusions similaires.

Une autre série de dérivés vinyliques a été examinée (au Varian A 60); ils présentent, comme on pouvait s'y attendre, un spectre du même type que celui du styrène (tableau XIII). On notera que les protons H_2 et H_3 (surtout) du vinyl-9 phénanthrène sont nettement déblindés par

---

(1) Le spectre des protons aromatiques des vinyl-9 anthracène et triptycène se présente sous forme de trois massifs nettement séparés que l'on peut attribuer, globalement, par référence aux spectres, respectivement, de l'anthracène étudié par N. JONATHAN (39) *et du triptycène interprété récemment par T. SCHAEFFER* (40).

rapport à ceux des vinylnaphtalènes car le groupe vinyle, dans la première molécule, occupe une position à la fois α et β naphtalénique.



T A B L E A U XIII

	δH_2	δH_3	$J H_1H_2$ cis	$J H_2H_3$ trans	$J H_2H_3$ gem
vinyl-1 N	317,2	347,8	10,8	17,3	1,8
vinyl-2 N	310,2	341,2	10,5	17,3	1,1
vinyl-9 P	324,6	374,4	10,6	16,5	2
vinyl-1 A	325,9	341,0	11	17,2	1,8

N = naphtalène P = phénanthrène δ et J en Hz
A = anthracène Solvant : $DCCl_3$, conc. 5%

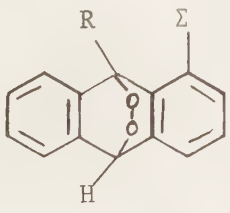
II - DISSYMETRIE MOLECULAIRE ET INEQUIVALENCE MAGNETIQUE DANS QUELQUES DERIVES DIHYDROANTHRACENIQUES ENCOMBRES

La substitution en 1 diminue le degré de symétrie des dérivés anthracéniques et dihydroanthracéniques ; elle peut entraîner, pour ces derniers, la présence d'un carbone asymétrique. Cette influence vient alors s'ajouter à celle de l'effet péri d'origine stérique. C'est ce qui a été observé pour un photooxyde et un dérivé de l'anthrone.

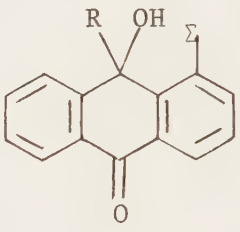
M.L. et G.J. MARTIN (42) dans une mise au point relative à la nonéquivalence magnétique en résonance nucléaire, notent que cette

inéquivalence provient non seulement de "l'inégalité de population des différents rotamères mais aussi d'une inéquivalence intrinsèque liée à l'asymétrie moléculaire".

Nous avons porté sur le tableau XIV, les déplacements chimiques et les constantes de couplage relatifs aux protons aliphatiques des composés représentés ci-dessous *(fig. 14)*.



I a, b, c



II a, b, c

a : Σ = H, R = $CH(CH_3)_2$

b : Σ = Cl, R = "

c : Σ = " , R = CH_3

fig. 14

T A B L E A U XIV

Composés	δ_{Hz} (J_{Hz})		
	CH_3	> CH	H_{10}
I_a	92,8 (6,6)	190 (6,6)	354,8
I_b	83,4 (6,7) 85,1 (6,7)	228,8 (6,7)	347
I_c	142		354
II_a	36,7 (6,6)	124,8 (6,6)	
II_b	57,3 (6,6) 15,2 (6,7)	158	
II_c	110,5		

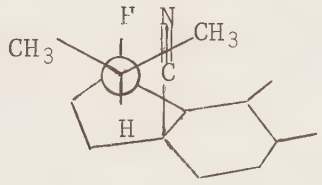
Appareil VARIAN A 60 - Solvant : $DCCl_3$ conc. 5%

Dans les composés I, la présence de Cl en position 1 (I_b et I_c) engendre un carbone asymétrique (C_9) ce qui se traduit sur le spectre R M N par une inéquivalence magnétique des méthyles du groupe isopropyle dans le cas de I_b mais reste sans influence sur le signal de résonance des protons du méthyle de I_c.

Ce résultat est tout à fait en accord avec ce que l'on pouvait attendre, car on sait que le groupe isopropyle est l'un des plus sensibles à l'inéquivalence magnétique introduite par l'asymétrie moléculaire.

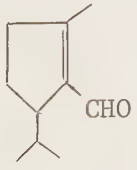
Dans le cas des composés II, il faut encore que le groupe alkyle soit un isopropyle pour observer *ce phénomène qui est d'une ampleur rarement atteinte* ($\Delta\delta$ = 42 Hertz dans II_b).

OURISSON et LEHN (43) ont mis en évidence, dans des triterpènes de la série du lupane l'influence, à grande distance, d'un groupe anisotrope comme C≡N, sur l'intensité de l'inéquivalence magnétique des méthyles d'un isopropyle, liée à l'asymétrie moléculaire .



$\Delta\delta CH_3$ = 6,5 Hz

MOULINES (44) a également noté une différence de déplacement chimique de 15 Hertz pour les méthyles d'un groupe isopropyle dans le composé suivant :



Dans le cas du composé II_b, les deux méthyles du groupe isopropyle sont soumis à des influences magnétiques (C=O, OH, Cl) très différentes dans les diverses conformations de ce dernier ; cette différence rend les CH_3 d'autant plus inéquivalents que la rotation du groupe isopropyle est fortement gênée.

CHAPITRE III

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La résonance magnétique nucléaire met en évidence l'influence de substituants en péri sur la constante d'écran des protons d'un groupe en méso ; elle a même permis de situer, approximativement, dans les cas favorables (néopentyle, vinyle) la position de ces derniers par rapport au noyau anthracénique. Mais elle ne nous renseigne pas sur la conformation des méthyles, par exemple, par rapport au substrat aromatique (les protons de ce groupe étant équivalents).

De plus, l'interaction directe entre substituants privés de protons (ou d'éléments à spin nucléaire) ne peut, évidemment, être étudiée par RMN.

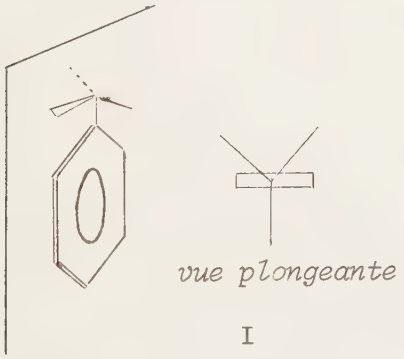
On pouvait attendre une information complémentaire en spectroscopie infrarouge grâce à certaines vibrations de groupes attribuables, notamment les vibrations de valence ν_{CH_3} et la vibration de valence $\nu_{C\equiv N}$.

Pour les premières, nous avons bénéficié des travaux menés parallèlement par Melle M.T. FOREL et ses coll. sur plusieurs dérivés méthylés aromatiques, surtout benzéniques et naphtaléniques (45). L'examen de nos dérivés méthylés se situe dans le prolongement de cette étude.

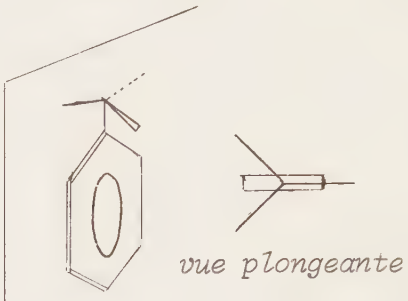
Nous diviserons ce chapitre en deux parties :

1°) Vibrations de valence $\nu(CH_3)$

Le groupe CH_3 fixé à un substrat benzénique possède deux conformations privilégiées (I) et (II) (45)



I



II

L'attribution des bandes dans la région des vibrations de valence $\nu_{(CH_3)}$ provient notamment de l'étude de l'équilibre du toluène et du dichroïsme de complexes de xylènes. On observe les fréquences reproduites dans le tableau ci-dessous (45)

Forme I			Forme II		
$2\ \delta_a$	2870 cm^{-1}	assez forte	$2\ \delta'_s$	2870 cm^{-1}	faible
ν_s	2930 cm^{-1}	forte			
ν'_s	2960 cm^{-1}	faible	ν'_s	2970 cm^{-1}	forte

Résultats

a) les spectres des méthyl-9, chloro-1 méthyl-10 et cyano-1 méthyl-10 anthracènes sont compatibles avec la forme (I).

b) Les spectres des chloro-1 méthyl-9 et cyano-1 méthyl-9 anthracènes n'ont pas été attribués. Ils ont l'allure de spectres hybrides.

De plus, au regard des vibrations infrarouges, le CH_3 paraît bloqué.

chloro-1 méthyl-9 anthracène	2860 cm^{-1}	faible	forme II
	2925 cm^{-1}		forme I
	2980 cm^{-1}		forme ?

Il n'y a pas de variation de l'allure du spectre lorsque la température varie entre + 25° et -30°.

cyano-1 méthyl-9 anthracène	2877 cm^{-1}	faible	forme II
	2931 cm^{-1}		forme I
	2993 cm^{-1}		forme ?

N.B./ Le spectre du diméthyl-1,9 anthracène est encore plus différent (bandes fortes à 2910 et 2965 cm^{-1}), épaule à 2990 cm^{-1}. Pas de changement du spectre pour une variation de température de - 55° à + 25°.

c) Le massif $\nu_{(CH_3)}$ du dichloro-1,8 méthyl-10 anthracène est compatible avec la forme I mais celui de son isomère-1,8,9 est tout à fait différent de tous les spectres examinés jusque là.

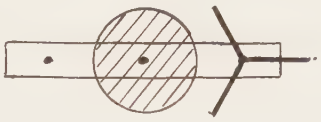
dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène	2945 cm^{-1}	bande large, intensité moyenne
	2994 cm^{-3}	" " " "

Il s'apparente plutôt aux $\nu_{(CH_3)}$ aliphatiques ; pour comparaison, le spectre du CH_3 du fluorure de méthyle présente les fréquences suivantes :

ν_s : 2940 ± 5cm^{-1}

ν_a et ν'_s : 2976 ± 6cm^{-1}

d) Deux dérivés méthylés en 1 présentent des massifs $\nu_{(CH_3)}$ compatibles avec la forme II : les méthyl-1 dichloro-4,9 et méthyl-1 chloro-4 cyano-9 anthracènes (bandes à 2940 cm^{-1} et à 2975 cm^{-1} (forte)).



2°) Vibrations de valence $\nu_{C\equiv N}$

La fréquence de la vibration du C≡N est localisée entre 2210 et 2240 cm^{-1} en série aromatique.

H. BOUAS-LAURENT a montré, à partir de 19 nitriles anthracéniques, que la $\nu_{C\equiv N}$ est sensible aux variations de conjugaison du vibrateur avec le noyau (46) (la fréquence augmente lorsque la conjugaison diminue). Nous pensions que l'interaction du CN avec un substituant en péri se reflèterait sur les vibrations de valence et de déformation de ce groupe. L'étude des vibrations de déformation exigerait une analyse complète du spectre dans une région où l'on attend, en outre, des vibrations du noyau anthracénique (47).

Quant aux vibrations de valence, nous avons examiné un certain nombre de composés que l'on peut diviser en 3 catégories:

- les dérivés ne possédant que des hydrogènes ou un chlore en péri du CN qui ne présentent qu'une bande dans la région des $\nu_{C\equiv N}$
- les cyano-1 alkyl-9 anthracènes
- les autres nitriles.

Conditions expérimentales :

Les spectres ont, tous, été effectués en pastilles de KBr en raison de l'insolubilité de la plupart des échantillons ; la concentration était d'environ 1%.

Nous avons utilisé un spectromètre "Perkin-Elmer' 112 armé d'un prisme de LiF. Les bandes de l'oxyde de carbone ont été prises comme référence. La région explorée s'étend de 2150 à 2250 cm^{-1}. De plus, on a utilisé un spectromètre "Leitz", double faisceau, équipé de prismes ou de réseaux pour l'étude des cyano-1 alkyl-9 anthracènes en solution dans divers solvants. Nous ne rapportons ici que les principaux résultats obtenus.

a) Nitriles non substitués ou substitués seulement par un Cl en péri du CN

Nous avons porté sur le tableau XV, la $\nu_{C\equiv N}$ de ces composés (48).

T A B L E A U XV

Composés	$\nu_{C\equiv N}(cm^{-1})$	$\Delta\nu\ cm^{-1}$
CN-1 A.	2222	0
Me-1 CN-4 A.	2218	- 4
Me-1 CN-4 Cl-9 A.	2218	- 4
Me-1 CN-4 Cl-10 A.	2206	-16
CN-1 Cl-10 A.	2223	+ 1
CN-1 diCl-9,10 A.	2213	- 9
A. = anthracène		

On observe qu'un substituant donneur, comme le méthyle, en augmentant la conjugaison du CN avec le noyau, abaisse la vibration de valence $\nu_{C\equiv N}$. Au contraire, Cl devrait élever cette fréquence. Or, on note sur deux exemples, un abaissement important de la $\nu_{C\equiv N}$ lorsque ce groupe présente un Cl en péri (-12 et -10 cm^{-1} par rapport au composé non substitué en péri). Il est donc raisonnable de penser que ce phénomène n'est pas dû à une transmission d'effet électronique par les liaisons (d'autant plus qu'un Cl en 10 n'a pratiquement pas d'influence sur un CN en 1) mais à une interaction directe Cl ... CN, qui semble caractéristique de l'effet péri.

b) Les cyano-1 alkyl-9 anthracènes

Ces composés présentant deux bandes dans la région de la $\nu_{C\equiv N}$, une étude détaillée, dans des solvants plus ou moins polaires, a été effectuée par P. MUSCAT (49). Nous porterons uniquement dans le tableau XVI la position de la $\nu_{C\equiv N}$ en fonction du substituant en péri.

T A B L E A U XVI

Composé	$\nu(cm^{-1})$	$\Delta\nu(cm^{-1})$
CN-1 A.	2223	0
CN-1 Me-9 A.	2218	- 5
CN-1 Bu-9 A.	2220	- 3
CN-1 iPr-9 A.	2214	- 9
A. = anthracène solvant : CCl_4		

On remarque un abaissement très net de la $\nu_{C\equiv N}$ du fait de la présence d'un groupe alkyle en péri, surtout lorsque ce groupe est un isopropyle. Si on note que en solution dans CCl_4, le cyano-1 méthyl-10 anthracène présente une $\nu_{C\equiv N}$ à 2225 cm^{-1}, il semble que là encore cet abaissement de fréquence soit bien dû à une interaction directe des substituants en péri.

c) Spectres des dinitriles et du méthyl-1 chloro-4 cyano-9 anthracène

Le méthyl-1 dicyano-4,10 anthracène présente deux bandes $\nu_{C\equiv N}$ à 2207 et 2224 cm^{-1}, assez proches, respectivement, de celles du méthyl-1 cyano-10 (2209 cm^{-1}) et du méthyl-1 cyano-4 anthracènes (2218 cm^{-1}).

Le méthyl-1 dicyano-4,9 anthracène présente trois bandes à 2205, 2218 et 2222 cm^{-1} et le méthyl-1 chloro-4 cyano-9 anthracène deux bandes à 2202 et 2210 cm^{-1}. Ces composés sont trop peu solubles pour qu'on puisse envisager d'obtenir les spectres en solution et par un effet de solvant attribuer les $\nu_{C\equiv N}$ comme dans le cas des cyano-1 alkyl-9 anthracènes.

Conclusions :

L'abaissement de fréquence de la vibration de valence $\nu_{C\equiv N}$ de nitriles anthracéniques, du fait de la présence de groupes alkyle ou chlore en péri, peut-être dû à un effet de champ, (sans doute prépondérant dans le cas du chlore) mais aussi à un recouvrement d'orbitales entre groupes qui interagissent, ayant pour résultat d'abaisser le caractère de triple liaison du nitrile.

CHAPITRE IV

DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

Rappelons que si Oxyz est un référentiel lié à la molécule et choisi de sorte que le moment induit M soit parallèle au champ électrique incident dans les trois directions Ox, Oy, Oz, on a :

$$M_x = \alpha_{xx} E_x \qquad M_y = \alpha_{yy} E_y \qquad M_z = \alpha_{zz} E_z$$

(α_{xx}, α_{yy}, α_{zz} étant les polarisabilités moléculaires principales).

On définit alors l'anisotropie optique moléculaire par la relation :

$$\gamma^2 = 1/2 \left| (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right|$$

Comme il est très difficile actuellement de connaître les polarisabilités principales avec une précision acceptable on ne peut calculer γ^2.

Mais on peut le déterminer expérimentalement grâce à la mesure de l'intensité de la raie Rayleigh dépolarisée (DRD) selon la technique de P. BOTHOREL et coll. (50,51).

Ce qui est très intéressant, pour le chimiste, c'est l'influence sur cette valeur de l'effet d'un substituant (Σ) sur un substrat, en l'occurence un système aromatique (A) (naphtalénique ou anthracénique). On peut définir l'excès relatif E de γ^2 :

$$E = \frac{\gamma^2 (\Sigma A) - \gamma^2 (A)}{\gamma^2 (A)}$$

BOTHOREL et coll. ont montré qu'en série aromatique les valeurs de E étaient généralement additives et qu'elles étaient très sensibles aux variations de géométrie de la molécule et de la polarisabilité (des liaisons) de certains sites (51).

On pouvait alors espérer mettre en évidence les interactions entre substituant en péri. Nous avons, pour cela, déterminé l'anisotropie optique moléculaire γ^2 de 19 composés naphtaléniques et anthracéniques (tableau XVII) (27).

T A B L E A U XVII

	$\gamma^2 \mathring{A}^6$	E	ΔE
Anthracène (A)	760	0	
Me-1 A	803	0,06	
Me-9 A	816	0,07	
Cl-1 A	891	0,17	
Cl-9 A	922	0,21	
Cl-2 A	1095	0,44	
CN-1 A	917	0,21	
CN-9 A	951	0,25	
CN-1 Me-9 A	1015	0,33	0,06
CN-1 Me-10 A	963	0,27	
Cl-1 Me-9 A	977	0,29	0,07
Cl-1 Me-10 A	928	0,22	
diCl-1,8 Me-9 A	1191	0,57	0,14
diCl-1,8 Me-10 A	1085	0,43	
Naphtalène (N)	219	0	
Br-1 N	287	0,31	
Br-2 N	431	0,96	
di-Br-1,4 N	411	0,88	0,52
diBr-1,8 N	522	1,40	

Solvant : CCl_4 - conc. ≃ 2.10^{-2} mole l^{-1} - température 25°, précision ≃ 3%.

D I S C U S S I O N

1°) Dérivés monosubstitués

L'excès d'anisotropie optique E dépend de la position du substituant; il est beaucoup plus grand quand un atome d'halogène est substitué en position 2 qu'en position 1. Ce résultat s'explique aisément quand on remarque que la direction de la liaison C - Σ fait un angle de 30° avec l'axe d'allongement de la molécule(x) dans le premier cas et de 90° dans le second cas. Quand le substituant est en position 2, la polarisabilité optique principale la

plus grande du substituant (parallèlement à la direction de liaison) s'ajoute partiellement à la polarisabilité la plus grande du motif aromatique (selon l'axe x), créant ainsi une forte anisotropie moléculaire ; tandis que lorsque le substituant est en position en 1, sa plus grande polarisabilité s'ajoute à une petite polarisabilité du squelette aromatique, donnant ainsi une anisotropie optique moléculaire relativement faible (tableau XVII).

2°) Dérivés polysubstitués

La comparaison des excès d'anisotropie optique relatifs aux dérivés disubstitués en position 1,9 et 1,10 pour l'anthracène et 1,8 et 1,4 pour le naphtalène est particulièrement frappante (tableau XVII). Les directions des liaisons dans ces dérivés sont toutes perpendiculaires à l'axe d'allongement x et s'il n'existait pas d'effet particulier dans l'un ou l'autre cas on devrait observer des anisotropies optiques moléculaires identiques pour un couple d'isomères. Or la position "en péri" des substituants (1,8 pour le naphtalène, 1,9 pour l'anthracène) entraîne une exaltation ΔE à l'excès

d'anisotropie pour ces composés par rapport à leurs isomères de position non substitués en péri.

On observe la même augmentation de E (ΔE) quand on compare les anisotropies optiques des dichloro-1,8 méthyl-10 et dichloro-1,8 méthyl-9 anthracènes.

On peut, d'autre part, remarquer que E est à peu près additif pour les isomères non substitués en péri.

En série benzénique, le seul exemple d'écart à l'additivité observé par UNANUE et BOTHOREL (51) est celui du diiodobenzène :

$$\Delta E = E_{obs}\ (3,50) - E_{calc}\ (4,30) = -\ 0,80$$

qui se traduit par une ΔE négative qui doit être en rapport avec une déformation de la molécule ; cette distorsion constitue vraisemblablement le phénomène principal.

Connaissant la distorsion des dérivés 1,9 et 1,8,9 de l'anthracène on s'attendait à trouver $\Delta E < 0$. On constate le contraire.

Cette exaltation de l'anisotropie optique lorsque les substituants sont en péri est, évidemment, due à l'interaction de ces derniers. Mais on pouvait se demander si celle-ci se traduisait uniquement par une interaction électrostatique entre les liaisons des substituants ou s'il n'y avait pas, également, un recouvrement important de leurs orbitales comme l'avait suggéré CLAR (19) à propos de dérivés polychlorés de l'anthracène.

L'effet de l'interaction électrostatique entre les liaisons des substituants sur l'anisotropie optique moléculaire des composés correspondants a été envisagé par CARISTAN (52a). L'analyse qualitative de

de ce phénomène a montré que "l'interaction électrostatique entre substituants tend à diminuer fortement l'anisotropie optique moléculaire des composés susbtitués en péri et à augmenter légèrement celle de leurs isomères de position".

Or, on observe le résultat inverse ; bien que l'approximation du dipôle ponctuel utilisée dans l'analyse précédente ne soit sans doute pas suffisante, il semble que l'on doive envisager un recouvrement des orbitales des substituants en péri pour expliquer l'augmentation d'anisotropie optique correspondante. Le recouvrement d'orbitales fait apparaître un terme supplémentaire de polarisabilité qui, s'ajoutant à la plus grande polarisabilité optique du squelette aromatique, augmente l'anisotropie optique.

Nous avons déjà vu (chapitre II) que ces liaisons faibles entre substituants "non liés" étaient responsables, en partie, du décalage bathochrome du spectre d'absorption ultraviolette de certains polyphénylanthracènes.

CHAPITRE V

MOMENTS DIPOLAIRES

Nous avons déterminé les moments dipolaires de plusieurs dérivés anthracéniques trisubstitués pour en établir la structure (voir première partie, chapitre IV).

On a utilisé la méthode de P. MAURET pour des solutions diluées dans un solvant non polaire. Notons que l'avantage de cette méthode consiste à éviter d'effectuer des mesures de différences de densité, toujours délicates ; on doit cependant déterminer des différences d'indice (Pulfrich). Le benzène est soigneusement purifié.

On donne dans le tableau XVIII le résultat d'un test de la méthode sur trois dérivés du benzène dont les valeurs des moments dipolaires sont bien connues. La correspondance est excellente si l'on tient compte de l'écart habituellement observé entre les divers résultats de la littérature (53).

T A B L E A U XVIII

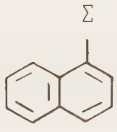
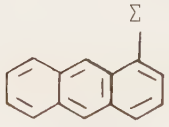
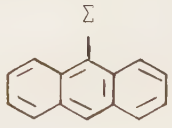
Composé	Présente étude	W.A. WATERS	J.W. SMITH
chlorobenzène	1,59	1,55	1,58
benzonitrile	4,00	3,92	4,03
toluène	0,40	0,40	0,37

A / DERIVES MONOSUBSTITUES

Les moments dipolaires des dérivés monosubstitués méthylés, chlorés et cyanés n'étant pas connus, ils ont été déterminés, afin de calculer, par additivité (et très approximativement) les moments des molécules polysubstituées.

On a mis en parallèle les valeurs obtenues à celles des indices de valence libre (54) sur les sommets correspondants. Dans le tableau XIV, il est possible de comparer l'évolution des moments dipolaires dans les séries benzénique, naphtalénique et anthracénique. Ils varient très grossièrement en fonction de l'indice de valence libre et les écarts observés sont dans les limites de la dispersion des résultats de mesures de plusieurs auteurs (53). Notons la valeur assez élevée du moment du méthyl-9 anthracène.

T A B L E A U XIV

					
i.v.l. du sommet substitué		0,398+	0,452+	0,459	0,520
μ (D) dans le benzène à 25°	CN	4,05+	4,16+	3,96	4,16
	Cl	1,58+	1,52+ 1,41§	1,54	1,44 1,36§
	CH_3	0,40+	0,23+ (20')	0,38	0,51

+ valeurs tirées de (53)

§ réf (55) (solution dans CCl_4 à 25°).

B / DERIVES POLYSUBSTITUES

a) Dérivés disubstitués en -1,4

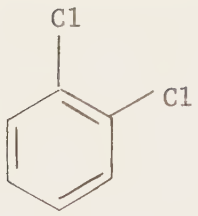
L'additivité vectorielle est très bonne pour les dérivés -1,4 étudiés (tableau XX) tout comme en série benzénique. Le noyau latéral de l'anthracène paraît donc avoir un caractère benzénoïde marqué du moins pour la transmission des effets électroniques en para.

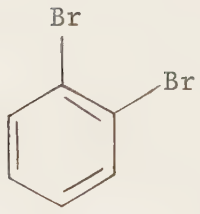
T A B L E A U XX

Composés	μ(D) calc.	μ(D) exp.
parachlorotoluène	1,95	1,95
paracyanotoluène	4,40	4,37
Me-1 Cl-4 A	1,92	1,97
Me-1 CN-4 A	4,34	4,40

b) Dérivés disubstitués en -1,9 et 1,10

Dans le dichloro-1,2 benzène et le dibromo-1,2 benzène l'interaction entre les halogènes en ortho produit un abaissement apparent du moment dipolaire expérimental ($\Delta\mu_{Cl} \simeq -0,40$ D et $\Delta\mu_{Br} \simeq -0,60$ D) par rapport au moment calculé par simple addition vectorielle des moments des dérivés monosubstitués correspondants.





μ calc.	: 2,65 D	μ calc.	: 2,65 D
μ exp.	: 2,27 D (53)	μ exp.	: 2,05 D (53)
Δμ Cl	≃ - 0,40 D	Δμ Br	≃ -0,60 D
μ' (calc.)	: 2,27 D		

Cet écart indique qu'il existe un "effet ortho" mais ne renseigne pas sur sa nature : effet de champ, effet stérique et éventuellement déformation moléculaire.

A. CARISTAN (52b) a calculé le moment dipolaire de l'ortho-dichlorobenzène en tenant compte de *l'interaction électrostatique entre liaisons voisines* et trouvé μ' = 2,27 D, valeur qui coïncide avec la valeur expérimentale. Il n'a pas tenu compte de l'interaction de van der Waals qui est d'ailleurs très faible pour ce dérivé (≃ 0,50 Å).

Les moments dipolaires des chloro-1 méthyl-9 et -10 anthracènes calculés (par additivité) et observés sont portés dans le tableau XXI. Les écarts (Δμ) sont faibles.

T A B L E A U XXI

	$\mu(D)_{calc}$	$\mu(D)_{obs}$	Δμ
Cl-1 Me-10 A	2,05	1,91	- 0,15
Cl-1 Me-9 A	1,03	1,31	+ 0,25
A = anthracène			

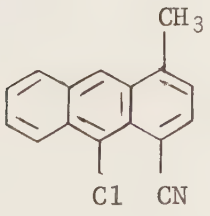
De plus, le calcul des moments des deux isomères fait intervenir celui du méthyl-9 anthracène sur lequel l'erreur expérimentale peut être assez grande (il en est ainsi pour les $\mu < 0{,}50$ D).

C'est pourquoi, Melle DAVID (D.E.A., 1968) a repris la détermination du moment de l'isomère -1,9 par la méthode d'HALVERSTADT-KUMLER (56) et trouvé $\mu' = 1{,}38$ D. Un calcul basé sur un traitement semi-classique de l'effet I et tenant compte de l'effet de champ *(1)* (en collaboration avec A. CARISTAN) a conduit à la valeur $\mu'_{calc.} = 1{,}43$ D. D'après ce résultat, il semblerait qu'on puisse admettre que la molécule reste plane malgré une tension de van der Waals d'environ 1,40 Å. Néanmoins, on peut incriminer les approximations introduites dans le calcul (répartition et localisation des charges).

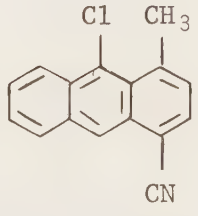
En définitive, ces quelques essais (expérimentaux et théoriques) montrent qu'il est très hasardeux d'attribuer, par cette méthode, la part revenant à l'interaction électrostatique et celle qui serait due à la déformation moléculaire.

c) Dérivés trisubstitués

Le but des mesures était de distinguer les deux isomères suivants :



μ exp. : 5,63 D
μ calc.: 5,84 D



μ exp. : 3,16 D
μ calc.: 2,96 D

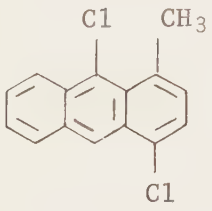
Sans vouloir interpréter les faibles écarts entre les valeurs observées et calculées, on voit que l'attribution des structures est sans ambiguité.

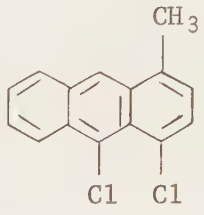
---

(1) Seul un calcul grossier a été effectué tenant compte uniquement de l'effet de Cl sur CH_3 et négligeant l'action de CH_3 sur Cl.

De même l'obtention du méthyl-1 dichloro-4,9 anthracène et non de son isomère (Cl en 10) est attestée par la valeur $\mu_{exp.}$ = 0,82 D.

L'identification a été confirmée par d'autres méthodes.





μ exp. : 0,82 D

$\mu_{calc.}$: 0,53 D

$\mu_{calc.}$: 3,41 D

d) Les chloroanthrones

La détermination des moments dipolaires des chloro-1 anthrone-9 et chloro-1 anthrone-10 a permis de confirmer leur structure (voir première partie, chapitre I).

BIBLIOGRAPHIE

1 - H.H. JAFFE et MILTON ORCHIN - Theory and Applications of UV Spectroscopy, J. Wiley, New-York, 3° éd., 1965
a) p. 287 à 323
b) p. 448

2 - J.N. MURRELL - The theory of the electronic spectra of Organic Molecules, Methuen, Londres, 1963, 1° éd.
a) p. 123
b) p. 120
c) p. 240

3 - R.N. JONES - a) Chem. Rev., 1947, 41, 353
b) J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 2127

4 - J.R. PLATT - J. chem. Phys., 1949, 17, 484

5 - B. et A. PULLMAN - Les théories électroniques de la chimie organique, Masson et Cie, 1952
a) p. 515
b) p. 199

6 - A.S. CHERKASOV - Opt. i. Spectrosc., 1959, 6, 496-502.

7 - H. BOUAS-LAURENT, Thèse, Bordeaux, 1964, p. 91, 22

8 - E.D. BERGMANN et D. KATZ - J. chem. Soc., 1958, 3216

9 - M. MARTYNOFF - Bull. Soc. chim., 1958, p. 164

10 - A.I. KITAIGORODSKY et Y.G. DASHEVSKY - Tetrahedron, 1968, 24, 5917

11 - E. HEILBRONNER et J.N. MURRELL - Theor. chim. Acta (Berl.), 1963, 1, 235-244

12 - H.H. JAFFE - J. chem. Phys., 1953, 21, 1287

13 - R.J. DELLACA, B.R. PENFOLD, W.T. ROBINSON - Acta Cryst., 1969,(à paraître)

14 - J.M. ROBERTSON dans BRAUDE et NACHOD - Determination of Organic Structures by physical methods, Acad. Press, New-York, 1955, p. 479

15 - H. BOUAS-LAURENT - C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 3688.

16 - H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE - C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 6922

17 - L. PAULING - The nature of the chemical bond, Cornell University Press Londres, 3° éd., 1960

18 - a) BRIEGLEB - Fortschritten der Chemischen Forschung, 1950, 1, p. 642
b) STUART - Die Struktur des freien Molekuls, Springer, Berlin, 1952

19 - E. CLAR et Ch. MARSCHALK - Bull. Soc. chim., 1950, p. 433

20 - M.A. DAVIDOVA et Yu. STRUCHKOV - Z. Struktur Khimii, 1961, 2, 69; 1962, 3, 184

- G. GAFNER et F.H. HERBSTEIN - Acta Cryst., 1962, 15, 1081

21 - V.A. KOPTYUG et V.A. PLAKHOV - J. Gen. Chem. USSR, 1962, 32, 249

22 - Ch. DUFRAISSE et Y. LEPAGE - C.R. Acad. Sci. 1964, 258, 1507 ; 258, 5447 ; 259, 4035

23 - H.H. JAFFE et O. CHALVET - J. am. chem. Soc., 1963, 1561

24 - Y. HIRSCHBERG - Trans. Far. Soc., 1948, 44, 285

25 - R. DAUDEL - Proc. of the 30th conf. on Chem., Bruxelles, 1965, Intersc. Publ., Londres, 1967, p. 57

26 - O. CHALVET - Communication privée

27 - R. LAPOUYADE et P. BOTHOREL - C.R. Acad. Sci., 1967, 265, 707

28 - J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE - "High - Resolution Nuclear Magnetic Resonance" - Vol. 2, Pergamon Press Inc., New-York, 1966 a) p. 752 - b) p. 771

29 - W.B. SMITH et J.L. ROARK - J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 5018

30 - G.S. REDDY et J.H. GOLDSTEIN - J. chem. Phys., 1963, 39, 3509

31 - J.W. Ap. SIMON, W.G. CRAIG, P.V. De MARCO, D.W. MATHIESON, L. SAUNDERS et W.B. WHALLEY - Tetrahedron, 1967, 23, 2339

32 - S. WINSTEIN, P. CARTER, F.A.L. ANET et A.J.R. BOURN - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5249

33 - W. NAGATA, T. TERASAWA et K. TORI - J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3746

34 - R.W. FRANCK et K. YANAGI - J. Org. chem., 1968, 33, 811

35 - P.C. MYHRE, J. W. EDMONDS et J.D. KRUGER - J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2459

36 - D.T. DIX, G. FRAENKEL, H.A. KARNES et M.S. NEWMAN - Tetrahedron Letters 1966, 517 - 521

37 - C. N. BANWELL et N. SHEPPARD - Mol. Phys., 1960, 3, 351

38 - H. BOUAS LAURENT, R. LAPOUYADE et Mme F. MOULINES - Tetrahedron Letters, 1967, 52, 5281

39 - N. JONATHAN, S. GORDON et B.P. DAILEY - J. chem. Phys., 1962, 36, 2443

40 - K.G. KIDD, G. KOTOWYCZ et T. SCHAEFER - Canad. J. Chem., 1967, 45, 2155

41 - GURUDATA, J.B. STOTHERS et J.D. TALMAN - Canad. J. Chem., 1967, 45, 731

42 - M.L. MARTIN et G. J. MARTIN - Bull. Soc. chim., 1966, 2117

43 - J.M. LEHN et G. OURISSON - Bull. Soc. chim., 1962, 1137

44 - J. MOULINES - Thèse, Bordeaux, 1967, p. 50

45 - Melle M.T. FOREL et Mme M. FOUASSIER - Spectrochimica Acta, 1968, 24A, 311

46 - H. BOUAS-LAURENT - C.R. Acad. Sci. 1964, 259, 1533.

47 - Melles J.M. LEBAS et M.L. JOSIEN - Advances in molecular Spectroscopy Pergamo Press, 1962, 2, 849-857

48 - R. LAPOUYADE et H. BOUAS-LAURENT - Bull. Soc. chim., 1967, 1823

49 - P. MUSCAT - Thèse de 3° cycle, Bordeaux, 1968, p. 93

50 - J. J. PIAUD - J. chim. Phys., 1962, 215-231.
C. CLEMENT et P. BOTHOREL - J. chim. Phys. , 1964, 878-883

51 - A. UNANUE et P. BOTHOREL - Bull. Soc. chim., 1964, 573-578

52 - A. CARISTAN - Thèse, Bordeaux, 1968
a - p. 27
b - p. 51

53 - A.L. Mac CLELLAN - Tables of experimental dipole moments, W.H. FREEMAN et Cie, Londres, 1963

54 - B. PULLMAN et Mme A. PULLMAN - Les théories électroniques de la chimie organique, Masson et Cie, Paris, 1952, 194 et 198

55 - R.J.W. LE FEVRE, L. RADOM et G.L.D. RITCHIE - J. chem. Soc. (B),1968, 775

56 - I.F. HALVERSTADT et W.D. KUMLER - J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2983

TROISIEME PARTIE

REACTIVITE CHIMIQUE

Les distorsions moléculaires subies par les composés péri-substitués doivent se répercuter sur leur réactivité. En particulier, il est vraisemblable que les dérivés substitués en -1,9 quoique faiblement déformés, présentent des différences de comportement par rapport à leurs isomères en -1,10.

Dans l'état électronique fondamental, (seules les réactions thermiques sont envisagées ici), on a étudié notamment des réactions faisant intervenir une attaque nucléophile sur des dérivés chlorés ou des nitriles. On sait que leur énergie d'activation est généralement élevée ce qui tend à niveler les différences de réactivité (cyanuration des dérivés chlorés) et rend délicates les études cinétiques du point de vue expérimental.

Nous examinerons les sujets suivants :

Chapitre I - Dérivés chlorés

A - Cyanuration ; accélération par effet stérique

B - Formation des organomagnésiens et synthèse du méthyl-9 anthracènecarbaldéhyde-1

Chapitre II - Nitriles

A - Hydrolyse basique

B - Réduction.

CHAPITRE I
DERIVES CHLORES

A / CYANURATION COMPAREE, ACCELERATION PAR EFFET STERIQUE

On pouvait admettre, d'après les études physicochimiques (U V en particulier) que le chloro-1 méthyl-9 anthracène était déformé, une partie de cette distorsion devant vraisemblablement se traduire par un allongement de la liaison C-Cl.

Dans ces conditions, on pouvait espérer observer une différence de vitesse de cyanuration entre ce composé et son isomère-1,10. En raison des conditions expérimentales de la réaction (notamment température élevée et faible solubilité des nitriles dans le milieu réactionnel) il était indiqué de procéder à une cinétique de compétition.

Puis on a comparé le dérivé méthylé au dérivé isopropylé encore plus déformé que le premier.

1) Résultats

a) Cyanuration comparée des chloro-1 méthyl-9 et-10 anthracènes

Nous avons porté sur le tableau I le résultat de la cyanuration comparée des chloro-1 méthyl-9 et 10 anthracènes, à 220°, pris mole à mole (0,500g de chacun des isomères) par le cyanure cuivreux deux fois en excès (1).

T A B L E A U I

Durée du chauffage	45mn	1h15mn	1h45mn	2h30mn
Cl-1Me-9 A	25,7%	16,4 %	13 %	8,4 %
Cl-1 Me-10 A	43,5%	40 %	37 %	31 %
CN-1 Me-9 A	24 %	34 %	36,6%	42,2 %
CN-1 Me-10 A	6,6%	9,3 %	13,3 %	18,4 %
Masse de produit brut (mg)	982	970	972	958
A = anthracène				

Nous avons effectué une deuxième série de réactions dans des conditions aussi voisines que possible des précédentes mais avec des durées de chauffage supérieures. Les résultats sont portés sur le tableau II.

T A B L E A U II

Durée de chauffage	2h30mn	5h	7h
Cl-1 Me-9 A	9 %	8 %	0 %
Cl-1 Me-10 A	28 %	20 %	7 %
CN-1 Me-9 A	41 %	43 %	42 %
CN-1 Me-10 A	22 %	29 %	50 %
Masse de produit brut (mg)	967	942	937
A = anthracène			

Remarque : dans le calcul des pourcentages relatifs de chacun des composés, nous avons supposé qu'il n'y avait pas destruction des dérivés anthracéniques (a + b + c + d = 100) ; or, on a montré, en chauffant le mélange des dérivés chlorés dans les conditions de la cyanuration (mais sans CuCN), qu'ils se dégradaient avec une vitesse décroissante dans l'ordre suivant : Cl-1 isopropyl-9 A > Cl-1 Me-9 A > Cl-1 Me-10 A. Si en fin de réaction, la C P V et la R M N ne permettent pas de mettre en évidence des composés de dégradation, si la masse du produit brut n'indique pas une perte significative de substance, il n'en reste pas moins vrai que la dégradation thermique plus rapide de certains composés peut amener à surestimer la quantité des autres dérivés.

De plus les dosages par C P V et surtout par R M N sont entachés d'une erreur sans doute supérieure à 5%.

Néanmoins, ces limitations de la précision des mesures n'altèrent pas la valeur du résultat qualitatif sur l'ordre relatif des vitesses surtout en début de réaction. La vitesse de formation des deux nitriles est représentée *fig. 1.*

b) Cyanuration comparée des chloro-1 méthyl-9 et isopropyl-9 anthracènes

Dans le cas des composés substitués en péri, on observe une cyanuration plus rapide du chloro-1 isopropyl-9 anthracène par rapport au chloro-1 méthyl-9 anthracène. La différence est, néanmoins, moins grande que quand on passe du chloro-1 méthyl-9 anthracène à son isomère-1,10.Nous avons porté sur la *fig. 2* le rapport molaire des nitriles formés en fonction du temps dans les deux séries d'expériences.

Pour les isomères méthylés, le dérivé périsubstitué se transforme plus vite que l'isomère-1,10, la différence étant nettement plus grande au début de la réaction.

Les écarts sont moins grands lorsqu'on passe du chloro-1

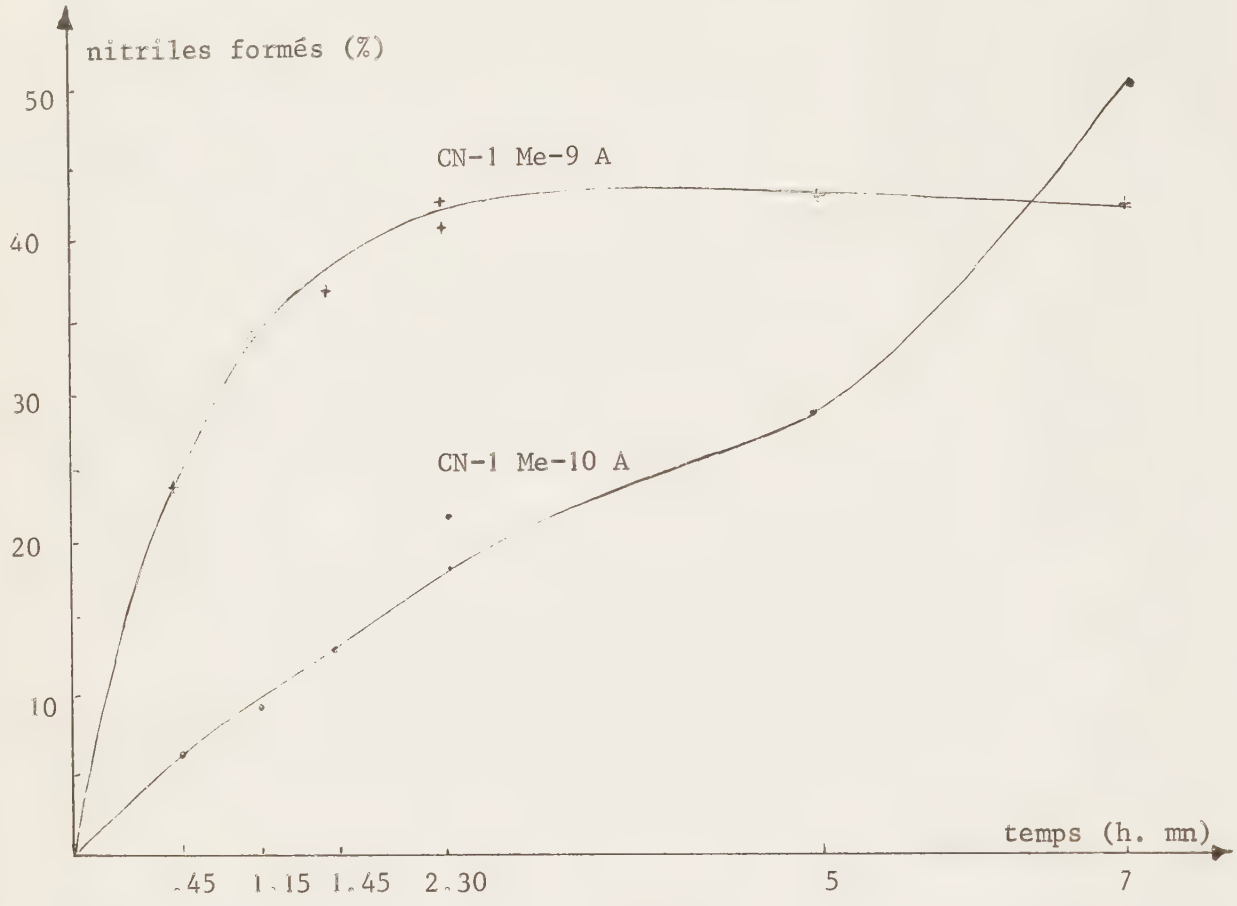
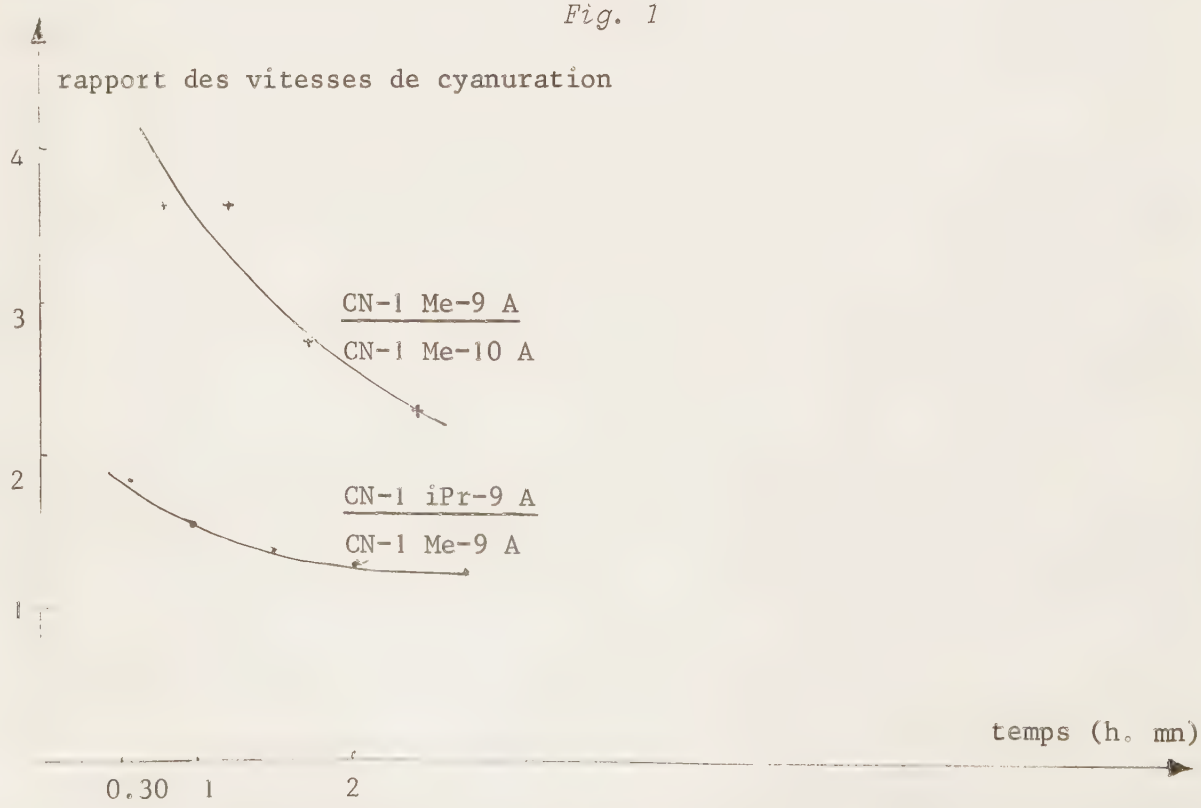

nitriles formés (%)
50
40
30
20
10
CN-1 Me-9 A
CN-1 Me-10 A
temps (h. mn)
.45
1.15
1.45
2.30
5
7

Fig. 1


rapport des vitesses de cyanuration
4
3
2
CN-1 Me-9 A
CN-1 Me-10 A
CN-1 iPr-9 A
CN-1 Me-9 A
temps (h. mn)
0.30
1
2

méthyl-9 anthracène au chloro-1 isopropyl-9 anthracène. Toutefois, les valeurs trouvées sont en dehors des erreurs expérimentales.

2) Discussion

BACON et HILL (2) ont étudié la cinétique de l'échange d'halogène dans la réaction du bromo-1 naphtalène avec CuCl. Ils ont trouvé que celle-ci était du 2ème ordre et que sa vitesse dépendait du solvant mais que les substituants n'avaient pratiquement pas d'effet.

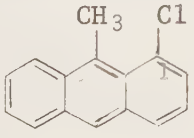
On peut supposer que les sels de cuivre sont solvatés (3 molécules de solvant pour former un complexe tétraédrique) et qu'il se forme un complexe du type :

$$ArX \longrightarrow CuCl(S)_3 \qquad (S = \text{solvant})$$

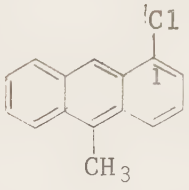
Celui-ci favorise alors une attaque nucléophile, suivie d'un transfert cyclique dans un état de transition très peu polaire.

S'il est permis de transposer ce mécanisme à la cyanuration, on peut penser que le caractère polaire de la liaison C-Cl ne sera pas le facteur dominant de la différence de réactivité, mais que ce sera au contraire le facteur stérique.

On a toutefois comparé les indices de charge du carbone 1 pour les deux isomères. Ces valeurs ont été calculées pour nous par LEIBOVICI selon la méthode des perturbations de COULSON-LONGUET-HIGGINS. L'écart entre ces valeurs n'est pas du tout significatif.



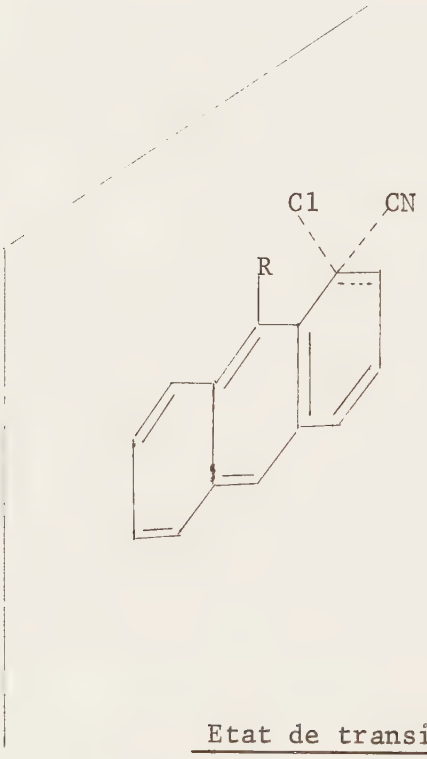
$q_1 = 0,9049$



$q_1 = 0,9052$

Aussi, dans la mesure où ces valeurs permettent de prévoir la réactivité, on peut admettre que celle-ci n'est pas conditionnée par *"l'effet électronique"* .

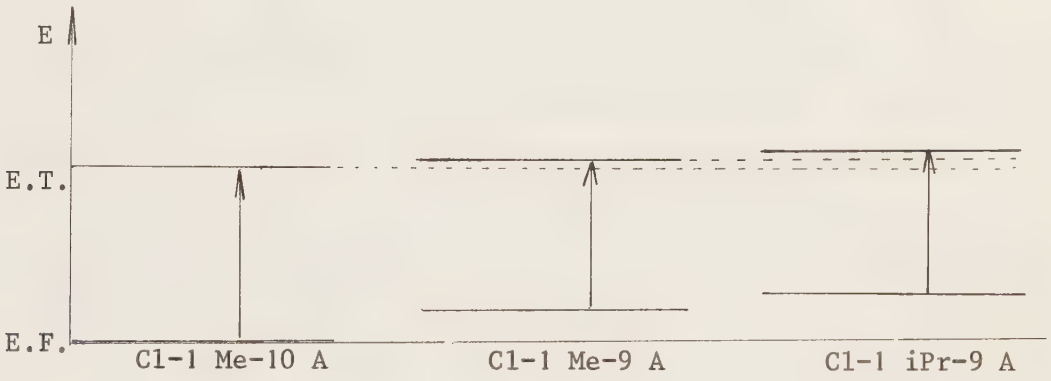
On sait, par ailleurs, qu'il y a accélération par effet stérique si l'état de transition est relativement moins tendu que l'état fondamental. Ce doit être le cas ici puisque le carbone-1 acquiert un caractère tétragonal lors de l'attaque frontale par le nucléophile, comme on l'a schématisé ci-dessous :



Etat de transition (E.T.)

Toutefois, pour le dérivé isopropylé, l'état de transition est certainement plus encombré que pour le dérivé méthylé. Il faut ajouter que l'effet pondéral (iPr est plus lourd que Me) ralentit la vitesse et, comme l'a montré de la MARE (3), il est indépendant de l'effet stérique proprement dit. C'est pourquoi il est toujours très important de comparer deux isomères.

Un diagramme très schématique peut illustrer les commentaires précédents :



N.B. / Le mécanisme de la S_N en série aromatique est moins connu qu'en série aliphatique mais on observe presque toujours des cinétiques du 2ème ordre et la formation de la nouvelle liaison est presque complète dans l'état de transition (4).

Avec le mécanisme soit à 2 étapes (passage par un complexe intermédiaire : C.I.) soit à 1 étape (passage par un seul complexe activé : C.A.) le C.I. ou le C.A. a certainement une configuration tétrahédrique au site de substitution et ressemble au C.I. de la substitution électrophile :

Sur cette base, l'effet stérique primaire peut entraîner soit un ralentissement, soit une accélération de la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

On utilise plusieurs ballons identiques, de faible volume (10 à 25cm^3) que l'on plonge simultanément dans un bain d'huile thermostaté (autour de 240°). Chaque ballon contient un mélange, mole à mole, des deux isomères chlorés. A intervalle de temps déterminé, on retire les ballons, décompose les complexes cuivriques (Ar CN, CuCl) et extrait soigneusement le produit brut contenant les deux nitriles et les deux dérivés chlorés non transformés. Le pourcentage relatif est déterminé par C P V et R M N.

On utilise la technique déjà décrite (première partie, chapitre 3) : CuCN dans la N-méthylpyrrolidone.

Nous allons décrire le principe de ce dosage dans le cas des isomères-1,9 et -1,10 puis pour deux dérivés -1,9.

a) Cyanuration comparée des chloro-1 méthyl-9 et 10 anthracènes

La masse du produit brut des diverses réactions et le fait qu'il ne contient que les quatre composés attendus (RMN, CPV) nous permet, à partir d'un dosage relatif, de calculer les quantités de chacun des dérivés.

C'est-à-dire, si on pose :

a : quantité molaire de chloro-1 méthyl-9 anthracène
b : " " " méthyl-10 "
c : " " cyano-1 méthyl-9 "
d : " " " méthyl-10 "

on peut écrire : a + b + c + d = 100 (avant la réaction a + b = 100).

- La C P V (appareil F et M, colonne à 17% de silicone DC 410 sur Kieselguhr, température du four : 250°, pression : 4, débit : 3) permet de séparer les dérivés chlorés des nitriles et donc de les doser par comparaison du chromatogramme d'une solution du produit brut additionnée d'une quantité connue d'un composé étalon avec le chromatogramme d'une solution étalon contenant des quantités connues des composés à doser et de la même substance étalon (le méthoxy-9 anthracène qui a un temps de rétention inférieur à celui des dérivés chlorés et cyanés).

On a vérifié que pour une même quantité, chacun des dérivés (chlorés ou cyanés) conduisait à un pic de même surface que son isomère (relativement au composé étalon).

La C P V, après passage aux quantités molaires nous donne donc :

$$\frac{a + b}{c + d} \text{ soit A}$$

- La R M N présente un signal correspondant aux méthyles des cyano-1 et chloro-1 méthyl-9 anthracènes et deux autres pour leurs isomères en -1,10 ; elle nous permet donc d'atteindre $\frac{b}{d} = B$ et $\frac{a + c}{d} = D$.

On a alors quatre équations indépendantes à quatre inconnues:

$$\begin{cases} a + b + c + d = 100 & (1) \\ \frac{b}{d} = B & (2) \\ \frac{a + c}{d} = D & (3) \\ \frac{a + b}{c + d} = A & (4) \end{cases}$$

Le plus simple est de calculer d'abord le rapport molaire des nitriles $x = \frac{c}{d}$

Divisons le numérateur et le dénominateur de (4) par d et remplaçons $\frac{c}{d}$ par x, il vient :

$$\frac{a}{d} + \frac{b}{d} = A\,(x + 1) \quad \text{soit} \quad \frac{a}{d} + B = A\,(x + 1) \qquad (5)$$

or

$$\frac{a + c}{d} - \frac{a}{d} = \frac{c}{d} \quad \text{soit} \quad D - \frac{a}{d} = x \qquad (6)$$

Additionnons membre à membre (5) et (6)

$$D + B = A\,(x + 1) + x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{B + D - A}{A + 1}$$

d'où le pourcentage molaire relatif de chaque composé :

$$\begin{cases} d = \dfrac{100}{(A + 1)\,(x + 1)} \\ c = xd \\ b = Bd \\ a = 100 - (b + c + d) \end{cases}$$

b) Cyanuration comparée des chloro-1 méthyl-9 et isopropyl-9 anthracènes

La C P V permet de séparer, donc de doser par la méthode précédente, le chloro-1 méthyl-9 anthracène, le chloro-1 isopropyl-9 anthracène et le mélange des deux nitriles.

La R M N, à partir des signaux des méthyles, fournit le rapport des quantités molaires des dérivés chlorés et des nitriles.

En supposant encore qu'il n'y a pas dégradation des dérivés anthracéniques on peut donc calculer les quantités de chacun des composés.

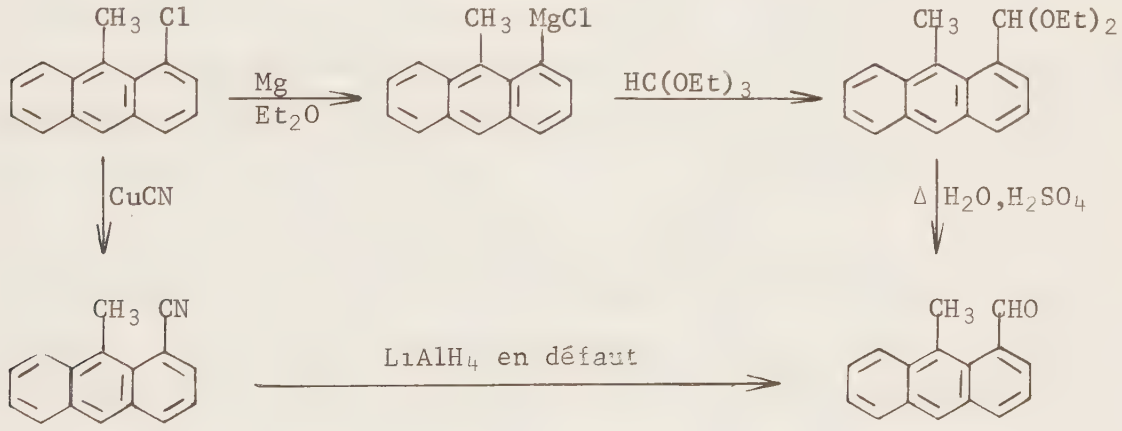
B/FORMATION DES ORGANOMAGNESIENS ET SYNTHESE DU METHYL-9 ANTHRACENECARBALDEHYDE-1

Le chloro-1 méthyl-9 anthracène et son isomère en 1,10 se transforment aisément en organomagnésiens dans le T H F et même dans l'éther. On recueille, après hydrolyse, le méthyl-9 anthracène avec un rendement variant de 85 à 90%.

En raison des caprices *(1)* du démarrage et de l'hétérogénéité du milieu, on n'a pas pu comparer la vitesse de formation des deux organomagnésiens.

Ces magnésiens ne réagissent pas sur l'iode ou certains halogénures d'alcoyle $|CH_3I$, $(CH_3)_2CH\ Br|$, du moins au reflux du solvant (THF).

En revanche, l'action de l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du dérivé -1,9 suivie de l'hydrolyse acide en milieu sulfurique a permis d'obtenir l'aldéhyde attendu *(2)* (Rdt global 20%).



La structure du méthyl-9 anthracènecarbaldéhyde-1 a été recoupée à partir du nitrile et caractérisée par voie spectrale (I R, U V, R M N) (cf partie expérimentale).

On obtient aussi, aisément, le dimagnésien du dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène (contrôle en C P V après hydrolyse).

---

(1) Activation par le dibromoéthane.

(2) le même essai effectué sur le magnésien du chloro-1 vinyl-9 anthracène a échoué.

CHAPITRE II

NITRILES

A / HYDROLYSE BASIQUE DE NITRILES

On sait que l'hydrolyse basique (potasse alcoolique additionnée d'un peu d'eau) du cyano-9 anthracène conduit uniquement à l'anthracène carboxamide-9 (5). Les groupes CN en position 2 se transforment en fonctions acides par action de la soude au reflux de l'éthylèneglycol (6).

A cause de l'effet stérique, il est parfois difficile d'hydrolyser certains nitriles ou amides (notamment les dérivés benzéniques substitués en 2 et 6). On pouvait donc espérer distinguer le cyano-1 méthyl-9 anthracène de son isomère par cette réaction.

Les composés du tableau I ont été traités dans les conditions utilisées par J. RIGAUDY (6) pour hydrolyser en acide les CN en position 2 sur le noyau anthracénique (5 h - KOH, M - reflux de l'éthylèneglycol).

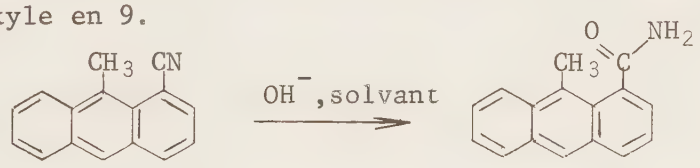
Nitriles de départ	Rendement		F
	Amide	Acide	
CN-9 A	75%	0	218° +
CN-1 A	0	86%	252° §
CN-1 Me-10 A	0	73%	260°
CN-1 Me-9 A	94%	0	240°
CN-1 iPr-9 A	79%	0	216°

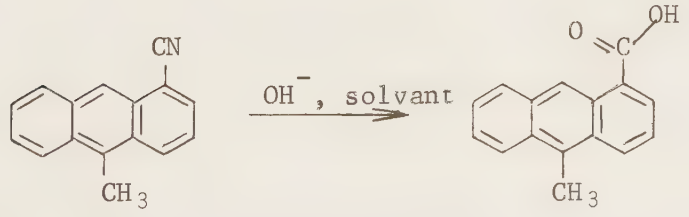
A = anthracène

\+ = composé déjà connu (5)

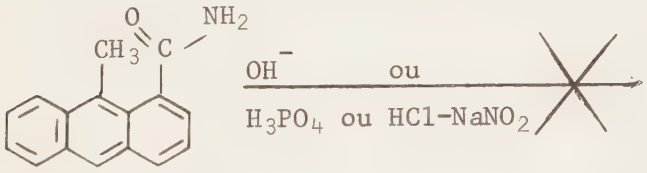
§ = déjà préparé par une autre méthode (9)

Le contraste de comportement est frappant entre les groupes amides dégagés et ceux qui sont voisins de 2 hydrogènes en péri ou d'un groupe alkyle en 9.



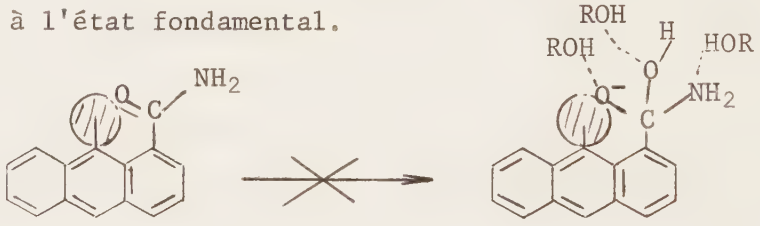


Le méthyl-9 anthracènecarboxamide-1 reste inchangé même sous l'action de l'acide phosphorique à 100% (7) et de l'acide nitreux (8).



L'hydrolyse des amides implique une attaque nucléophile au carbone, soit par OH^- (solvaté en milieu protonique comme l'éthylèneglycol) soit par H_2O (en milieu acide).

Il semble raisonnable d'attribuer à l'augmentation d'encombrement stérique de l'état de transition l'échec de la réaction pour les amides déjà encombrés à l'état fondamental.



Dans l'état de transition, le carbone de la fonction amide en 1 a acquis un caractère tétravalent et le groupe, plus polaire, est stabilisé par solvatation ; l'encombrement stérique apparaît ici comme une forte gêne à la solvatation.

Propriétés spectrales des nouveaux composés obtenus :

- Le spectre I R, en pastille de KBr, montre la disparition des bandes ν_{CN} et la présence, notamment, des bandes ν_{NH_2} (3420 et 3200 cm^{-1}, dans le cas des amides ou ν_{OH} (bande large autour de 2600 cm^{-1}) pour les acides.

- Nous n'avons pas réussi à obtenir les spectres R M N de ces composés, à cause de leur très faible solubilité dans les solvants usuels.

- Les spectres U V des amides en solution dans le cyclohexane présentent les maximums suivants :

. Anthracènecarboxamide-1 *(1)* λ(Å)(log ε) : 2045 (5,35), 2520 (5,28), 3425 (3,69), 3594 (3,79), 3781 (3,73).

. Méthyl-9 anthracènecarboxamide-1 " : 2045 (5,11), 2565 (5,26), 3506 (3,65), 3698 (3,83), 3881 (3,75).

. Isopropyl-9 anthracènecarboxamide-1 " : 2045 (5,29), 2570 (5,24), 3525 (3,67), 3705 (3,86), 3898 (3,80).

On remarque que le groupe amide en 1 est pratiquement sans influence sur le spectre d'absorption U V du substrat aromatique ; dans ces conditions il n'est pas étonnant que l'introduction d'un groupe alkyle en péri conduise à un spectre UV très semblable à celui de l'alkyl anthracène correspondant. L'interaction entre substituants doit surtout se traduire par une rotation du groupe amide qui réduit la tension au niveau du cycle

---

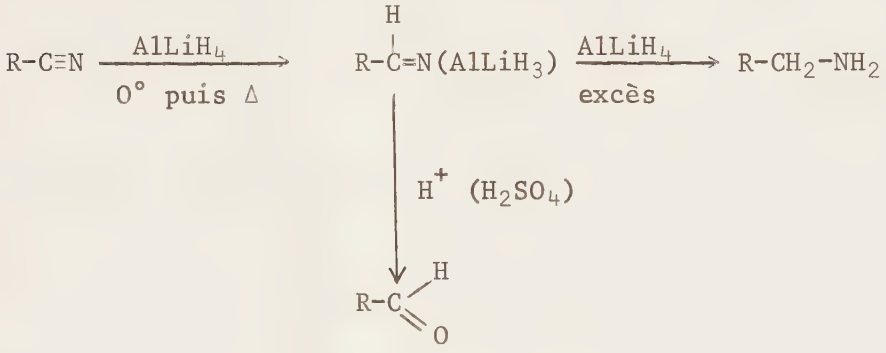
(1) L'anthracènecarboxamide-1 a été préparé par chauffage de l'acide correspondant en présence d'urée (9).

anthracénique; le léger déplacement bathochrome observé lorsqu'on passe du dérivé méthylé à l'isopropylé semble, malgré tout, pouvoir être attribué à une légère déformation de ce dernier.

B / REDUCTION

P.H. GORE (10) a montré que la préparation de l'anthracène-carbaldéhyde-1 était possible à partir du nitrile correspondant par action de $AlLiH_4$ en défaut, à 0° (la méthode de STEPHEN (11) est impropre). Il a obtenu un rendement d'environ 25%.

Nous avons utilisé cette méthode dans le cas du cyano-1 méthyl-9 anthracène et obtenu le méthyl-9 anthracènecarbaldéhyde-1 avec un rendement de 4,5% (compte tenu du nitrile récupéré).



Par chromatographie, on recueille en effet du nitrile n'ayant pas réagi ; mais il vient également du méthyl-9 anthracène (Rdt 35%) apparemment inattendu *(1)*.

Il semble qu'on puisse suggérer une substitution nucléophile de CN par H lors du chauffage du nitrile de départ en présence de $AlLiH_4$ (qui, en suspension, n'aurait pas bien réagi à 0°).

---

(1) On connaît de rares exemples d'élimination de Cl ou CN par $AlLiH_4$ (12,13).

PARTIE EXPERIMENTALE

1°) Formation des magnésiens

Chloro-1 méthyl-10 anthracène	400mg	0,00177mole
THF anhydre	45cm^3	
Magnésium	97,2mg	0,004 mole
THF anhydre	20cm^3	

La réaction est effectuée dans un grignard rodé de 250cm^3, sous atmosphère d'argon. Au magnésium recouvert de THF, on ajoute deux gouttes de dibromoéthane afin de l'activer. Après 30mn d'agitation à température ordinaire, on ajoute au milieu, goutte à goutte, la solution de chloro-1 méthyl-10 anthracène dans le T H F. On porte alors le milieu au reflux du solvant pendant 6 h. Après refroidissement, on hydrolyse, lave, sèche, évapore le solvant et chromatographie sur alumine, éluant et solvant : pentane.

On sépare ainsi 0,318g d'un composé jaune clair qui est le méthyl-9 anthracène et un peu de chloro-1 méthyl-10 anthracène.
Le dosage effectué en C P V donne, relativement en poids, 10% de dérivé chloré qui n'a pas réagi pour 90% de méthyl-9 anthracène. Soit globalement un rendement de 84% en méthyl-9 anthracène.

- Dans l'éther, selon le même mode opératoire, il se forme du méthyl-9 anthracène avec un rendement de 80%.

- La même réaction, effectuée à partir du chloro-1 méthyl-9 anthracène, dans les mêmes conditions, conduit uniquement au méthyl-9 anthracène. Rendement en méthyl-9 anthracène recueilli pur : 0,316g soit 93%.

- Dans l'éther, on sépare également le méthyl-9 anthracène pur (rendement 95%).

2°) Méthyl-9 anthracènecarbaldéhyde-1

Chloro-1 méthyl-9 anthracène	2g	0,0088mole
Ether anhydre	100cm^3	
Mg	0,243g	0,01 mole
Ether anhydre	50cm^3	
Orthoformiate d'éthyle	1,482g	0,01 mole

Dans un grignard rodé de 250cm^3 et sous atmosphère d'argon on ajoute quelques gouttes de dibromoéthane au magnésium recouvert d'éther. Après chauffage au reflux du solvant pendant 30mn, on ajoute goutte à goutte la solution éthérée du dérivé halogéné. Il apparaît progressivement un magma brun qui recouvre le magnésium ; on ajoute alors 50cm^3 de benzène anhydre pour dissoudre le magnésien qui se forme et chauffe au reflux 6h. Au milieu, refroidi à 0°, on ajoute goutte à goutte l'orthoformiate d'éthyle fraîchement distillé. Au bout de deux heures d'ébullition (bain d'huile à 60°) la solution prend une coloration vert foncé. On chauffe 3 heures supplémentaires. L'hydrolyse est alors effectuée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%. Après extraction puis évaporation du solvant, le résidu huileux est traité 12 h au reflux d'une solution d'acide sulfurique à 25%. On noie dans un mélange eau-glace, extrait à l'éther, lave, sèche sur sulfate de sodium, évapore le solvant et chromatographie sur alumine. On recueille ainsi en tête (solvant et éluant : CCl_4) un mélange de chloro-1 méthyl-9 et de méthyl-9 anthracènes que l'on sépare par une nouvelle chromatographie (Cl-1 Me-9 A., m = 0,110g, Rdt : 5,5% ; Me-9 A., m = 0,816g, Rdt : 52%).

En queue, on élue au benzène 0,388g d'un composé jaune foncé, F : 88°, dont la pureté est contrôlée en C P V et sur couche mince. On a montré qu'il s'agissait du méthyl-9 anthracènecarbaldéhyde-1, Rdt : 20%.

U V : en solution dans le cyclohexane, on peut relever les maximums suivants: λ(A) log ε : 2440 (4,37), 2620 (4,61), 3975 (3,42), 4269 (3,12) (inflexion).
R M N : solution à 5% dans $DCCl_3$ (VARIAN A 60) : 1 singulet à 181,5 Hz (CH_3), 1 singulet à 625 Hz (proton aldéhydique) et un massif s'étendant entre 440 et 500 Hz (protons aromatiques).

3°) Hydrolyse basique des nitriles

La technique opératoire étant la même pour tous les composés, nous la décrirons uniquement dans le cas du cyano-1 méthyl-9 anthracène :

CN-1 Me-9 A	500mg
Ethylèneglycol	200cm^3
KOH	11g

Le cyano-1 méthyl-9 anthracène est ajouté à la solution de KOH dans l'éthylèneglycol. On porte au reflux 5h, verse dans l'eau, reprend à l'éther. Une cristallisation dans un mélange benzène-acétate d'éthyle permet d'obtenir m = 0,435g de longues aiguilles jaune clair, F : 240° de méthyl-9 anthracènecarboxamide-1, Rdt : 94%.

Analyse : $C_{16}H_{13}ON$:	Calc % :	C 81,70	H 5,53	O 6,81	N 5,96
	Tr % :	81,79	5,60	6,86	6,15

- Dans les mêmes conditions, on a préparé l'isopropyl-9 anthracènecarboxamide-9, F : 216°, Rdt : 79% .

Analyse : $C_{18}H_{17}ON$:	Calc % :	C 82,13	H 6,46	O 6,08	N 5,32
	Tr % :	81,87	6,66	6,30	5,33

- Dans le cas du cyano-1 anthracène, l'extraction au bicarbonate suivie d'une acidification permet d'obtenir l'anthracènecarboxylique-1 qui après cristallisation dans un mélange acétone-chloroforme se présente

sous forme de cristaux jaunes très brillants, F : 252°, Rdt : 86%.

Analyse : $C_{15}H_{11}O_2$	Calc % : C 80,72	H 4,93	O 14,35
	Tr % 80,37	4,52	14,77

- De la même façon, on obtient, à partir du cyano-1 méthyl-10 anthracène, le méthyl-9 anthracènecarboxylique-4 en cristaux jaune vif, F :260°, Rdt : 73%.

Analyse $C_{16}H_{12}O_2$	Calc % : C 81,36	H 5,08	O 13,56
	Tr % 80,97	5,09	13,29

- L'anthracènecarboxamide-1 est obtenu selon (9) par chauffage, 3h à 220°, de l'anthracène carboxylique-1 (1g) en présence de trois fois son poids d'urée. Une extraction au benzène suivie d'une cristallisation dans un mélange benzène-acétate d'éthyle permet d'obtenir 0,360g de cristaux jaune clair, F : 260°, Rdt : 36% .

4°) Réduction du cyano-1 méthyl-9 anthracène

Cyano-1 méthyl-9 anthracène	3g	0,0138 mole
Ether anhydre	100cm^3	
Benzène	50cm^3	
Alumino-hydrure de lithium	0,400g	0,0105 mole
Ether anhydre	50cm^3	

Dans un grignard rodé de 500cm^3, on introduit la solution de cyano-1 méthyl-9 anthracène dans le mélange éther-benzène et porte l'ensemble à 0° à l'aide d'un bain de glace. On ajoute, alors, goutte à goutte, la suspension d'alumino-hydrure de lithium dans l'éther ; le milieu rougit, puis il apparaît un précipité brun huileux. On porte au reflux 1h et laisse une nuit à température ambiante. Le milieu est alors refroidi, au bain de glace et un excès d'une solution sulfurique 2N est ajouté. La

couche organique est lavée puis séchée; on évapore le solvant, met en évidence par CPV la présence de méthyl-9 et de cyano-1 méthyl-9 anthracènes et d'un composé à temps de rétention plus élevé. Une chromatographie sur alumine, solvant CCl_4 - pentane, éluant : CCl_4 puis benzène, permet de séparer par ordre d'élution : le méthyl-9 anthracène, m = 0,980g, Rdt : 36% du cyano-1 méthyl-9 anthracène m = 1,020g soit 34% du produit de départ récupéré et du méthyl-9 anthracènecarbaldéhyde-1, m = 0,088g, Rdt ≃ 3% soit ## 4,5% si l'on tient compte du nitrile récupéré.

B I B L I O G R A P H I E

1 - F. SARRAILLE - D.E.S., 1967, 34

2 - R.G.R. BACON et H.A.O. HILL - J. chem. Soc., 1964, 1097

3 - P.B.D. de la MARE, FOWLER, HUGHES, INGOLD et MACKIE - J. chem. Soc., 1955, p. 3196, voir aussi INGOLD - Quart. Rev., 1957, XI, 1

4 - N.B. CHAPMAN - Steric effects in conjugated systems - Ed. G.W. GRAY, Butterworths, Londres, 1958, 119

5 - E.L. MAY et E. MOSETTIG - J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 1077-9

6 - J. RIGAUDY et M. RICARD - Tetrahedron, 1968, 24, 3241-5

7 - G. BERGER et S.C.J. OLIVIER - Rec. trav. chim., 1924, 46, 600

8 - M.L. BOUVEAULT - Bull. Soc. chim., 1893, 9, 370

9 - M. MARTYNOFF - Bull. Soc. chim., 1958, 169

10 - P.H. GORE - J. chem. Soc., 1959, 1616

11 - H. STEPHEN - J. chem. Soc., 1925, 127, 1874

12 - G. GAYLORD - Reduction with complex metal hydrides - Interscience publishers, Inc. New-York, 1956.

13 - Mme G. LE NY et Z. WELVART - C.R. Acad. Sci., 1957, 245, 434.

Q U A T R I E M E P A R T I E

REACTIVITE PHOTOCHIMIQUE DES MONOMERES

et CHIMIE DES PHOTODIMERES

INTRODUCTION

1 - Mécanisme de la photodimérisation

Les hydrocarbures aromatiques constituent des systèmes rigides dans lesquels le nombre d'électrons π est égal à celui des atomes de carbone, ce qui rend les calculs de répartition électronique plus accessibles qu'en série acyclique ou alicyclique. De plus, leurs spectres d'absorption et d'émission sont situés dans une région abordable avec des appareils commerciaux. Si bien qu'ils sont généralement utilisés comme modèles dans l'étude de la luminescence et de la photoréactivité, en solution à températures diverses ou en matrices à très basse température.

Avant d'entrer dans le détail de l'exposé de nos résultats, il est indispensable de faire très rapidement le point des connaissances sur la photodimérisation des hydrocarbures aromatiques (et de leurs dérivés) dont l'anthracène est le principal représentant *(1)*.

Dans le schéma cinétique suivant *(2)*, on négligera tous les processus faisant intervenir l'oxygène : en effet, à condition de dégazer les solutions et de les concentrer suffisamment ($\geq 10^{-2}$ mole x l^{-1}) on n'obtient pratiquement que le photodimère.

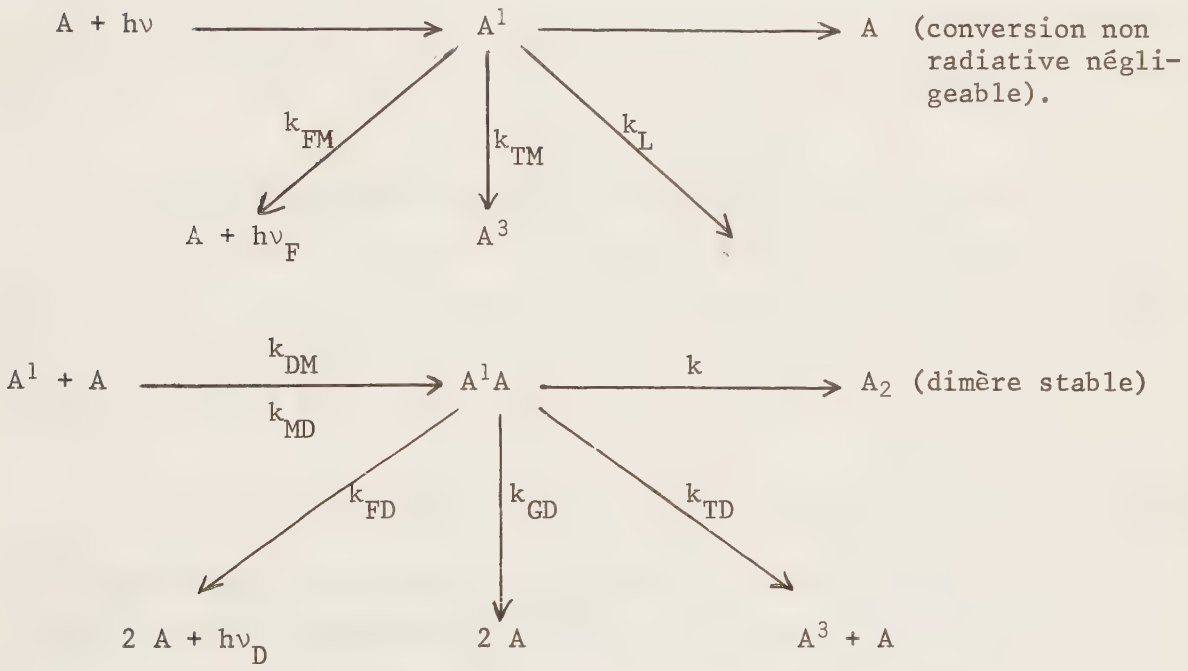
---

(1) - on connait aussi les photodimères du tétracène, du pentacène, du benzanthracène et de quelquesalcoxynaphtalènes (1,2,3).

(2) - J.B. BIRKS, communication privée.

On conviendra des symboles suivants :

M : monomère ; D : "dimère" ; F : fluorescence ; G : état fondamental ; T : état triplet ; A : anthracène (ou dérivé de l'anthracène).



On peut montrer, en négligeant les processus de désactivation de l'état triplet et en appliquant l'approximation de l'état stationnaire, que le rendement quantique en photodimère (A_2) peut s'écrire :

$$\phi A_2 = \frac{k\ B\ |A|}{1 + k_D B\ |A|} \qquad (1)$$

en appelant :

$$B = \frac{k_E}{k_M}$$

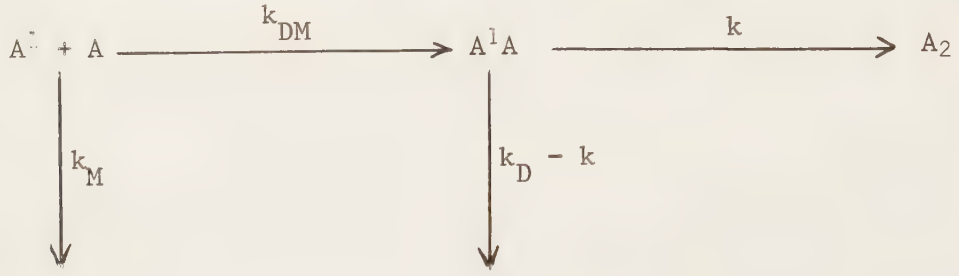
$|A|$ = conc. en A

$$\begin{cases} k_M = k_{FM} + k_{TM} + k_L \\ k_E = \dfrac{k_{DM}}{k_D + k_{MD}} \\ k_D = k_{FD} + k_{TD} + k_{GD} + k \end{cases}$$

La formule (1) peut s'écrire :

$$\frac{1}{\phi A_2} = \frac{k_D}{k} + \frac{1}{k\ B|A|} \qquad (2)$$

Avec les nouvelles notations, il est possible de présenter un schéma simplifié :



N.B. / *a)* le solvant agit sur toutes les constantes de vitesse.

b) il ne faut pas rejeter l'hypothèse selon laquelle la formation de A_2 se ferait sans passage par l'excimère (A^1A) mais cela paraît peu vraisemblable car l'excimère apparaît comme un état intermédiaire (donc plus stable que le système constitué par A^1 + A indépendants) *(1)*.

c) la photodimérisation peut avoir lieu même en présence de photosensibilisateur mais elle est beaucoup plus lente (4).

d) Il faut tenir compte éventuellement des processus monomoléculaires de dégradation du monomère : k_L (lyse) par exemple pour le bromo-9 anthracène (5).

---

(1) L'excimère de l'anthracène lui-même est connu à l'état solide mais n'a pas été mis en évidence en solution par sa fluorescence propre. Ceci n'implique pas qu'il ne se forme pas.

2 - Etude en série anthracénique

Nous avons tout d'abord tenté d'examiner l'influence de l'effet péri sur la photodimérisation.

On pensait, en effet, que malgré la complexité du mécanisme, à condition de comparer des composés aussi voisins que possible, il serait peut-être possible de mettre en évidence un ou plusieurs facteurs prépondérants.

La photoréactivité comparée des couples d'isomères en -1,9 et -1,10 a permis de montrer que le facteur stérique devait défavoriser les isomères -1,9 pour la formation de photodimères (6). Mais nous verrons par la considération de l'effet électronique des substituants que celui-ci peut agir dans le même sens.

Il était alors indiqué de comparer le comportement de dérivés substitués en -1,9 dans lesquels l'effet électronique devait varier très peu devant l'effet d'encombrement. L'effet stérique apparut prédominant dans le chloro-1 isopropyl-9 anthracène qui résistait à la phodimérisation.

En vue d'approfondir l'étude des problèmes posés par le facteur stérique (ce qui sera discuté en détail plus loin) on a été amené à tenter des dimérisations croisées avec l'anthracène. Le chloro-1 isopropyl-9 anthracène (tout comme le tertiobutyl-9 anthracène) ne réagit toujours pas dans ces conditions ; au contraire le diméthyl-9,10 anthracène impropre à subir la photodimérisation vraie (pour des raisons stériques également) conduit au photodimère croisé avec l'anthracène avec un rendement chimique quasi-quantitatif. Le dérivé mésodiméthylé réagit aussi avec d'autres dérivés de l'anthracène notamment le cyano-9 anthracène (7).

Pendant toute cette période, se précise la notion d'excimère et son importance dans la photodimérisation. On peut expliquer la stabilisation de l'excimère par la méthode des orbitales moléculaires qui tient

compte de l'interaction de configuration entre les états moléculaires de l'exciton (8) :

$$A^{l}A \longleftrightarrow AA^{l}$$
(1) (2)

et les états de transfert de charge :

$$(A^{+}A^{-})^{l} \longleftrightarrow (A^{-}A^{+})^{l}$$
(3) (4)

Il était donc permis de penser que l'augmentation du poids des formules polaires (3 et 4) devait stabiliser le complexe excité tout comme, à l'état fondamental, les complexes π se forment d'autant plus facilement que l'une des deux espèces est plus basique et l'autre plus acide. Cela signifie que lors du mélange de deux monomères différents, l'excimère mixte (appelé exciplexe) devait se former préférentiellement aux excimères proprement dits (36).

On discutera les résultats obtenus avec le système constitué par le mélange de diméthyl-9,10 anthracène et de cyano-9 anthracène à la lumière de ce qui précède, du point de vue de la compétition entre photodimérisation vraie et photodimérisation croisée.

Un autre moyen d'étudier le rôle de l'excimère était la photodimérisation à l'état solide. Les molécules sont alors figées et seuls les monomères très proches les uns des autres peuvent conduire au dimère sous l'action du rayonnement UV.

Il faut donc que la structure cristalline soit favorable. On sait, grâce aux travaux de J.M. ROBERTSON (9) (surtout) que les hydrocarbures aromatiques de forme elliptique (anthracène) cristallisent en réseaux de type A (molécules éloignées se recouvrant très peu) alors que les molécules de forme approximativement circulaire (coronène) se présentent en réseaux de type B (molécules éloignées d'environ 3,5 Å et se recouvrant assez bien).

B. STEVENS (10,11) a remarqué que les réseaux de type A ont une fluorescence voisine de celle du monomère en solution diluée (bleue pour les dérivés anthracéniques) ; les réseaux de type B fluorescent au contraire comme les solutions concentrées (jaune-vert pour les dérivés anthracéniques, fluorescence de l'excimère).

B. STEVENS pensa que la deuxième catégorie de molécules devait conduire au photodimère par irradiation ; il réussit ainsi à dimériser un microcristal de cyano-9 anthracène (12). En outre, il sépara deux espèces cristallines correspondant au chloro-1 anthracène dont l'une, de fluorescence verte, donnait le dimère et l'autre, de fluorescence bleue, restait inerte (13).

On semblait donc en présence d'une réaction d'ordre (topochimie(1)). Dans ces conditions, l'anthracène n'aurait pas dû se dimériser à l'état cristallin. Or, plusieurs auteurs (CHANDROSS et FERGUSON (14), PITTS (15)) affirmaient le contraire.

C'est pourquoi, nous avons essayé d'étendre les travaux de STEVENS en partant de l'idée suivante : la substitution en position 2, augmentant l'ellipticité des molécules, doit favoriser la formation de réseaux de type A ; au contraire, la substitution en 9 (par des substituants d'encombrement moyen) peut induire une cristallisation en réseaux de type B. Si l'hypothèse d'une photoréaction topochimique est exacte, seuls les dérivés substitués en 9 doivent conduire aux photodimères. Nous examinerons le succès et les limites de cette hypothèse (16).

Par ailleurs, au cours des essais de photodimérisation croisée en solution, l'obtention d'un photodimère soluble et relativement thermostable, nous a incité à étudier quelques aspects de la réactivité chimique des photodimères qui sont l'unique modèle, actuellement connu, du système tricyclododécane.

---

(1) Pour une mise au point sur les réactions de ce type voir G.M.J. SCHMIDT (17) *et M.D. COHEN* (18).

Le plan de l'exposé sera le suivant :

- Conditions expérimentales - Conditions générales

Chapitre I - Photodimérisation en solution :

A - Effet péri

B - Réactivité du chloro-1 isopropyl-9 anthracène et photo-oxydation

Chapitre II - Photodimérisation croisée

Chapitre III - Photodimérisation à l'état solide

Chapitre IV - Réactivité du système tétrabenzotricyclododécane.

CONDITIONS EXPERIMENTALES - CONSIDERATIONS GENERALES

Montage pour l'irradiation

Le rayonnement est fourni par une lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz, Philips (HPK 125 watts) d'une durée de vie de 1000 h. On peut donc admettre, que lorsqu'on effectue des irradiations comparées qui ne durent généralement que quelques heures, la source reste d'intensité pratiquement constante.

Deux sortes de montage ont été utilisées : l'un pour effectuer les irradiations à température ordinaire, l'autre au reflux du solvant.

- Pour l'irradiation au reflux du solvant, le brûleur est fixé à un écran métallique cylindrique qui réfléchit les rayons vers la fiole conique contenant la solution. La fiole possède deux tubulures, l'une surmontée d'un réfrigérant, l'autre permettant l'arrivée d'un gaz inerte. Pour un même solvant, la distance brûleur-fiole reste la même.

- Une lentille en quartz (diamètre 80mm) focalise le rayonnement de la lampe UV sur le fond de la fiole conique ; ce rayonnement passe ensuite à travers un filtre qui absorbe une grande partie de l'infrarouge ; un ventilateur proche du récipient peut également abaisser la température de la solution de quelques degrés ; elle est ainsi maintenue à environ 30°. Le récipient est en pyrex ; il absorbe donc la presque totalité du rayonnement jusqu'à 3200 A. Un appareil en quartz aurait l'inconvénient de laisser passer des radiations qui photolysent les dimères (14).

Conditions d'irradiation

- Concentration : le rendement en photodimère dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la concentration de la solution en monomère. Pour obtenir les dimères, la concentration en monomère a été prise, généralement, égale à 5×10^{-2} mole x l^{-1}. Des concentrations trop faibles qui diminuent la vitesse de formation des photodimères pourraient conduire à des quantités non négligeables de photooxydes ; la solution n'étant pas parfaitement désoxygénée. Des concentrations plus fortes ne peuvent pas être atteintes dans le cas de composés peu solubles comme le sont, en général, les nitriles.

Lorsqu'on veut obtenir des photooxydes à partir de monomères qui peuvent se dimériser, une concentration de 5×10^{-3} mole x l^{-1} est suffisamment faible, lorsqu'on utilise une solution saturée d'oxygène, pour empêcher la formation du photodimère.

Dans le cas de la dimérisation croisée, la somme des concentrations des deux monomères, généralement pris mole à mole, peut atteindre 5×10^{-2} mole x l^{-1}.

- Solvant : le solvant qui nous a donné les meilleurs résultats, tant en dimérisation vraie ou croisée qu'en photooxydation, est l'éther anhydre conservé sur fil de sodium. Cependant, certaines expériences relatives à l'effet du solvant ont été effectuées dans le benzène, divers alcools, l'acétonitrile, etc... soigneusement purifiés.

- La température d'irradiation est de 30° ou celle du point d'ébullition du solvant utilisé.

- La durée d'irradiation est très variable et sera précisée à chaque expérience.

- La désoxygénation de la solution, avant irradiation, est effectuée par un barbotage d'azote (ou d'argon), pendant environ 20mn, dans la solution maintenue à doux reflux du solvant.

Dans le cas de l'irradiation à l'état solide, on fait le vide dans la fiole conique, puis on envoie le gaz inerte (on recommence 5 à 6 fois). On irradie sous atmosphère inerte.

Séparation des photoproduits - Rendement chimique

- La séparation des dimères vrais est généralement aisée, en raison de leur très faible solubilité. Dans le cas des dimères mixtes on les obtient purs par cristallisation dans divers solvants. Les photooxydes cristallisent aisément dans l'alcool. Nous avons parfois opéré sur des quantités voisines de 10^{-3} mole (0,2 à 0,300 g), en raison de la difficulté qu'il y a d'obtenir certains monomères.

Néanmoins, en opérant sur des quantités identiques, avec le même appareillage pour une série d'expériences faites au cours de la même journée, on trouve des résultats reproductibles avec une erreur inférieure ou égale à 5%.

Température de fusion

- Le point de fusion des dimères est pris, généralement, au bloc Maquenne et, la plupart du temps, c'est la température de décomposition instantanée que l'on observe.

Identification des photodimères

Elle est effectuée par :

- l'analyse centésimale,
- le spectre ultraviolet : il n'y a plus absorption aux longueurs d'onde > à 2900 Å. On est en présence de composés blancs. Leur spectre d'absorption

est voisin de celui du dianthracène.

- le spectre infrarouge : tous les dimères présentent un doublet caractéristique à 1450-1470 cm^{-1}.

- le spectre RMN, dans le cas des dimères mixtes suffisamment solubles.

la décomposition thermique, sous vide, conduit au monomère (mélange, mole à mole, de deux monomères dans le cas des dimères mixtes) que l'on compare (fusion du mélange, CPV, IR) au composé (ou au mélange, mole à mole, de deux dérivés) attendu.

CHAPITRE I

PHOTODIMERISATION VRAIE EN SOLUTION

A / EFFET PERI

1) Couples d'isomères di et trisubstitués

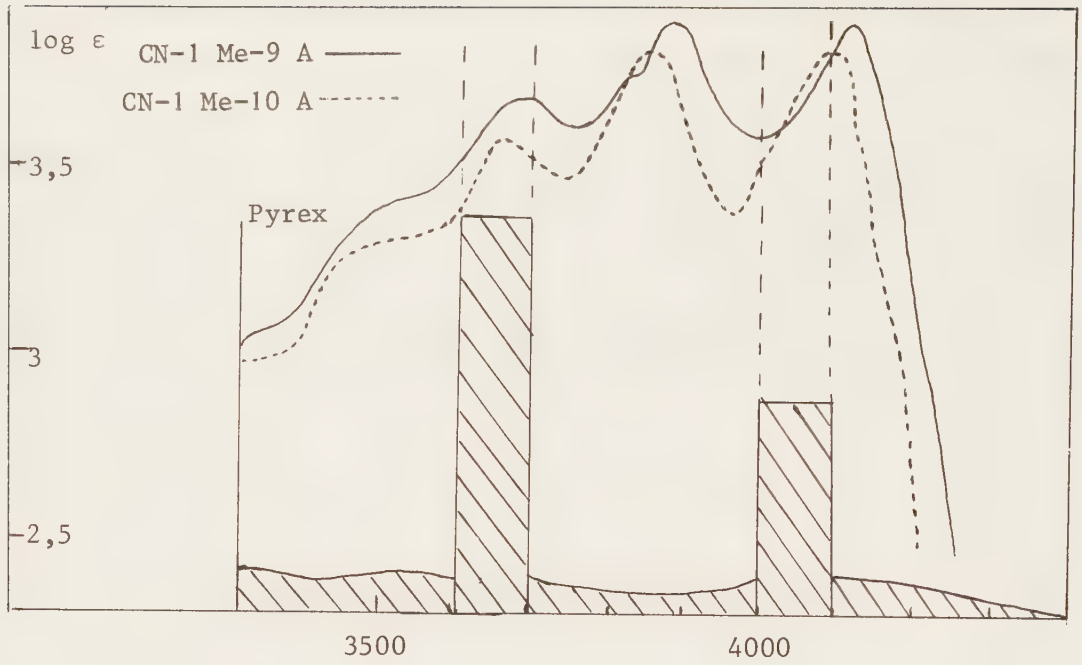
L'étude physicochimique a montré que les isomères périsubstitués étaient déformés ; connaissant l'importance du facteur stérique sur la formation des photodimères anthracéniques (19) et des excimères (20) on pouvait supposer que les dérivés 1,10 et -1,8,10 se dimériseraient plus facilement que leurs isomères -1,9 et -1,8,9.

D'ailleurs, une étude précédente avait montré qu'il en était bien ainsi pour les dérivés diméthylés (5).

Nos résultats qui sont reportés dans les tableaux (I, II, III) suivants confirment et étendent le premier travail. Les analyses des nouveaux photodimères sont regroupées sur le tableau VII.

On montre sur la fig. 1 l'allure des courbes obtenues dans le cas de l'irradiation des cyano-1 méthyl-9 et -10 anthracènes (22).

Rappelons que les expériences ont été réalisées soit à température de 30°, soit à ébullition du solvant (éther). On irradie les deux


log ε
CN-1 Me-9 A
CN-1 Me-10 A
3,5
3
2,5
Pyrex
3500
4000

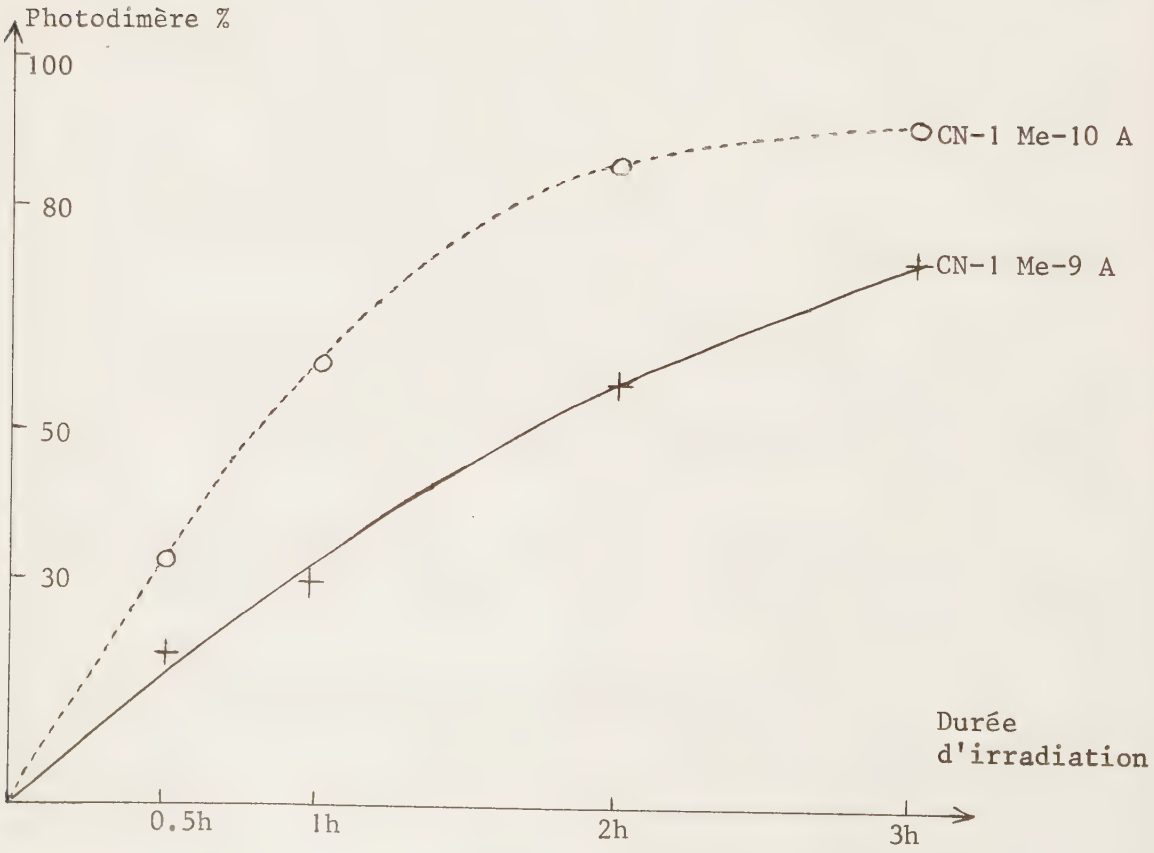

Photodimère %
100
80
50
30
CN-1 Me-10 A
CN-1 Me-9 A
Durée
d'irradiation
0.5h
1h
2h
3h

Fig. 1

isomères dans les mêmes conditions géométriques.

Comme on utilise tout le rayonnement de la lampe (conditions préparatives) on compare les spectres d'absorption des deux isomères en fonction du spectre d'émission du brûleur en vue de savoir quel isomère absorbe le plus d'énergie *(fig. 1)*.

C'est toujours le dérivé périsubstitué. (Ceci est dû au décalage bathochrome des spectres d'absorption des dérivés périsubstitués ; en particulier, le doublet du mercure à 4057 Å et le fond continu, irradient en général plus fortement les dérivés -1,9 et -1,8,9).

T A B L E A U I

Irradiation à l'ébullition de l'éther. Conc.: $3,8 \times 10^{-2}$ mole l^{-1}			
MONOMERE IRRADIE	R E N D E M E N T en photodimère		
	Durée d'irradiation		
	15mn	30mn	2H
diCl-1,8 Me-9 A	12 %	20 %	55 %
diCl-1,8 Me-10 A	15 %	25 %	61 %
A = anthracène			

T A B L E A U II

Irradiation à l'ébullition de l'éther. Conc.: 5×10^{-2} mole l^{-1}		
MONOMERE IRRADIE	R E N D E M E N T en photodimère	
	Durée d'irradiation	
	1 H	2 H
Cl- 1 Me-9 A	55 %	70 %
Cl-1 Me-10 A	75 %	90 %
A = anthracène		

T A B L E A U III

Irradiation à l'ébullition de l'éther - Conc.: 4×10^{-2} mole l^{-1}				
MONOMERE IRRADIE	R E N D E M E N T en photodimère			
	Durée d'irradiation			
	15mn	1 H	2 H	3 H
CN-1 Me-9 A	21 %	29 %	55 %	75 %
CN-1 Me-10 A	31 %	57 %	84 %	89 %
A = anthracène				

DISCUSSION

Pour être parfaitement rigoureux, il faudrait connaître les valeurs de k_M (désactivation de l'état singulet excité A^1), k_{DM} et k_{MD} (formation et décomposition inverse de l'excimère), k_D (autres processus de désactivation de l'excimère), k (formation du dimère A_2) ainsi que k_L (photolyse du monomère) et k_Δ (décomposition thermique du dimère).

Nous ne connaissons pas ces constantes de vitesse ; c'est la raison pour laquelle nous avons comparé deux isomères aussi voisins que possible.

Tout d'abord, on peut négliger k_L car aucun des composés étudiés ici n'a donné de produits de photodégradation monomoléculaire (les liaisons C-halogène en méso sont, au contraire, particulièrement sensibles (5)).

On a vérifié que k_Δ est négligeable dans les conditions où l'on opère (la vitesse de photodimérisation est beaucoup plus élevée que la vitesse de décomposition thermique dans l'éther à ébullition).

Enfin, en première approximation, on supposera que l'effet du solvant est identique pour les deux isomères.

La vitesse de formation de l'excimère en solution est contrôlée par la diffusion (elle dépend de la température et de de la viscosité du solvant (22)).

On est donc ramené à tenir compte de k_M, k_D et k.

1°) Si k_M et k_D varient très peu pour deux isomères, les différences observées proviennent essentiellement des différences entre k_{1-9} et k_{1-10}.

$$(A^1A) \xrightarrow{k} A_2$$

La vitesse de transformation de l'excimère en dimère stable dépend de l'effet stérique et de l'effet électronique.

- Effet stérique :

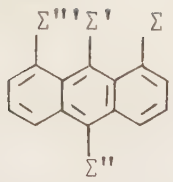
Dans l'excimère, les molécules sont à une distance d'environ 3,3 à 3,5 Å et l'effet péri ne devrait pas affecter beaucoup l'énergie de liaison (on peut admettre que l'excimère 1,9 soit un peu moins stable). Mais dès que la distance entre les monomères diminue, l'encombrement stérique en méso constitue une gêne à la formation des liaisons 9-9' et 10-10'.

- Effet électronique

On sait que les réactions de l'état singulet excité sont plutôt de type polaire. Il est normal qu'elles soient facilitées par la densité électronique et la dissymétrie de charge en méso (19, 23).

La dissymétrie de charge dans l'état fondamental doit donner une idée de celle de l'état excité (en général plus polaire). La différence de charge pour les sommets méso a été calculée par Cl. LEIBOVICI (23) selon la méthode des perturbations de COULSON LONGUET-HIGGINS pour tous les couples d'isomères (tableau IV). $\Delta q = |q_9 - q_{10}|$ · Δq est plus faible pour les dérivés périsubstitués, les dérivés diméthylés mis à part. Sauf dans ce dernier cas, l'effet électronique favorise les isomères en 1,10 et 1,8,10 comme l'effet stérique.

2°) Les vitesses de désactivation de l'état singulet monomère et de l'excimère (k_M et k_D) peuvent être assez différentes surtout dans le cas des monomères. En effet, les spectres d'absorption des dérivés périsubstitués sont moins bien résolus que ceux de leurs isomères (voir deuxième partie, chapitre I) ce qui revient à dire que les niveaux vibroniques sont plus rapprochés: la durée de vie de l'état singulet serait alors plus faible.



T A B L E A U IV

Dissymétrie de charge en méso				
Σ	Σ'	Σ''	Σ'''	Δq (méso)
Cl	CH_3	H	H	0,058
Cl	H	CH_3	H	0,091
CN	CH_3	H	H	0,049
CN	H	CH_3	H	0,099
CH_3	CH_3	H	H	*0,083*
CH_3	H	CH_3	H	*0,086*
Cl	CH_3	H	Cl	0,041
Cl	H	CH_3	Cl	0,108

C'est pourquoi, nous avons irradié à nouveau séparément des solutions de chloro-1-méthyl-9 et chloro-1 méthyl-10 anthracènes *en solutions saturées d'air;* dans ces conditions, on peut admettre que les durées de vie des états A^1 sont approximativement les mêmes à cause du quenching dû à l'oxygène *(1)*. Les résultats mentionnés dans le tableau V montrent que le photodimère du dérivé -1,10 se forme toujours plus vite que celui du dérivé -1,9 bien que la vitesse de photodimérisation soit ralentie si l'on compare les rendements à ceux obtenus en solution désoxygénée.

---

(1) B. STEVENS, communication personnelle.

T A B L E A U V

Irradiation à 30° dans l'éther pendant 1h30.				
MONOMERE IRRADIE	Solution saturée d'air		Solution désoxygénée(argon)	
Conc. : $5x10^{-2}$mole.l^{-1}	Photodimère	Photooxyde	Photodimère	Photooxyde
Cl-1 Me-9 A	14%	7%	23%	0
Cl-1 Me-10 A	19%	0	29%	0
A = anthracène				

N.B./ On isole 7% de photooxyde pour l'isomère 1,9. La photooxydation sera discutée plus loin.

2) Dérivés substitués en -1,9

Pour éliminer, dans une certaine mesure, le facteur électronique, on a comparé les vitesses de photodimérisation des chloro-1 méthyl-9, éthyl-9 et isopropyl-9 anthracènes (tableau VI) *(1)*.

Les résultats sont très nets, la vitesse suit l'ordre inverse de l'encombrement stérique, donc de la déformation moléculaire.

Me > Et >>> iPr

Si l'on suppose que la densité de charge et la dissymétrie de charge en méso ne sont pas très affectées par la transformation de Me en Et et en iPr, on peut alors admettre que le facteur prépondérant est l'effet stérique.

---

(1) Le chloro-1 néopentyl-9 anthracène résiste lui aussi à la photodimérisation

T A B L E A U VI

Irradiation à 30° dans l'éther - Conc : 5×10^{-2} mole x l^{-1}		
MONOMERE IRRADIE	R E N D E M E N T en photodimère	
	Durée d'irradiation	
	2 H	3 H
Cl-1 Me-9 A	39 %	57 %
Cl-1 Et-9 A	22 %	33 %
Cl-1 iPr-9 A	0 %	0 %
A = anthracène		

T A B L E A U VII

Analyses et points de fusion instantanée des photodimères						
Photodimères *(1)*		C%	H%	N%	Cl%	F inst.
Chloro-1 méthyl-9A	calculé	79,47	4,86		15,67	300°
	trouvé	79,48	5,06		15,24	
Cyano-1 méthyl-9 A	calculé	88,48	5,07	6,45		300°
	trouvé	88,35	5,29	6,46		
cyano-1 méthyl-10A	calculé	88,48	5,07	6,45		320°
	trouvé	88,54	5,16	6,18		
dichloro-1,8 méthyl-9 A	calculé	68,97	3,83		27,20	320°
	trouvé	69,34	4,01		27,00	
dichloro-1,8 méthyl-10 A	calculé	68,97	3,83		27,20	430°
	trouvé	69,15	3,76		26,93	
Chloro-1 éthyl-9 A	calculé	79,83	5,40		14,76	310°
	trouvé	79,91	5,47		14,49	
A = anthracène						
(1) le dimère du chloro-1 méthyl-10 anthracène était connu (5)						

Diagramme énergétique :

D'après les travaux de J.B. BIRKS, on a établi un diagramme de formation des photodimères *(fig. 2)* lorsque les molécules sont éloignées l'une de l'autre de plus de 10 Å environ, elles n'interagissent pas. Les molécules portées dans l'état excité A^1 ont reçu environ 75 Kcal (69 à 75 Kcal selon les composés). L'enthalpie de formation de l'excimère du méthyl-9 anthracène est d'environ 6 Kcal.

F.D. GREENE (24) a estimé l'enthalpie de décomposition thermique du dianthracène en anthracène à environ 4 Kcal. D'après divers autres résultats (25), l'enthalpie libre d'activation moyenne pour la réaction précédente peut être estimée à ≃ 30 Kcal.

On peut alors schématiser *(fig. 3)* la différence de vitesse de photodimérisation pour les composés examinés; c'est la différence d'enthalpie libre d'activation pour passer de l'excimère au photodimère qui doit conditionner la différence de vitesse.

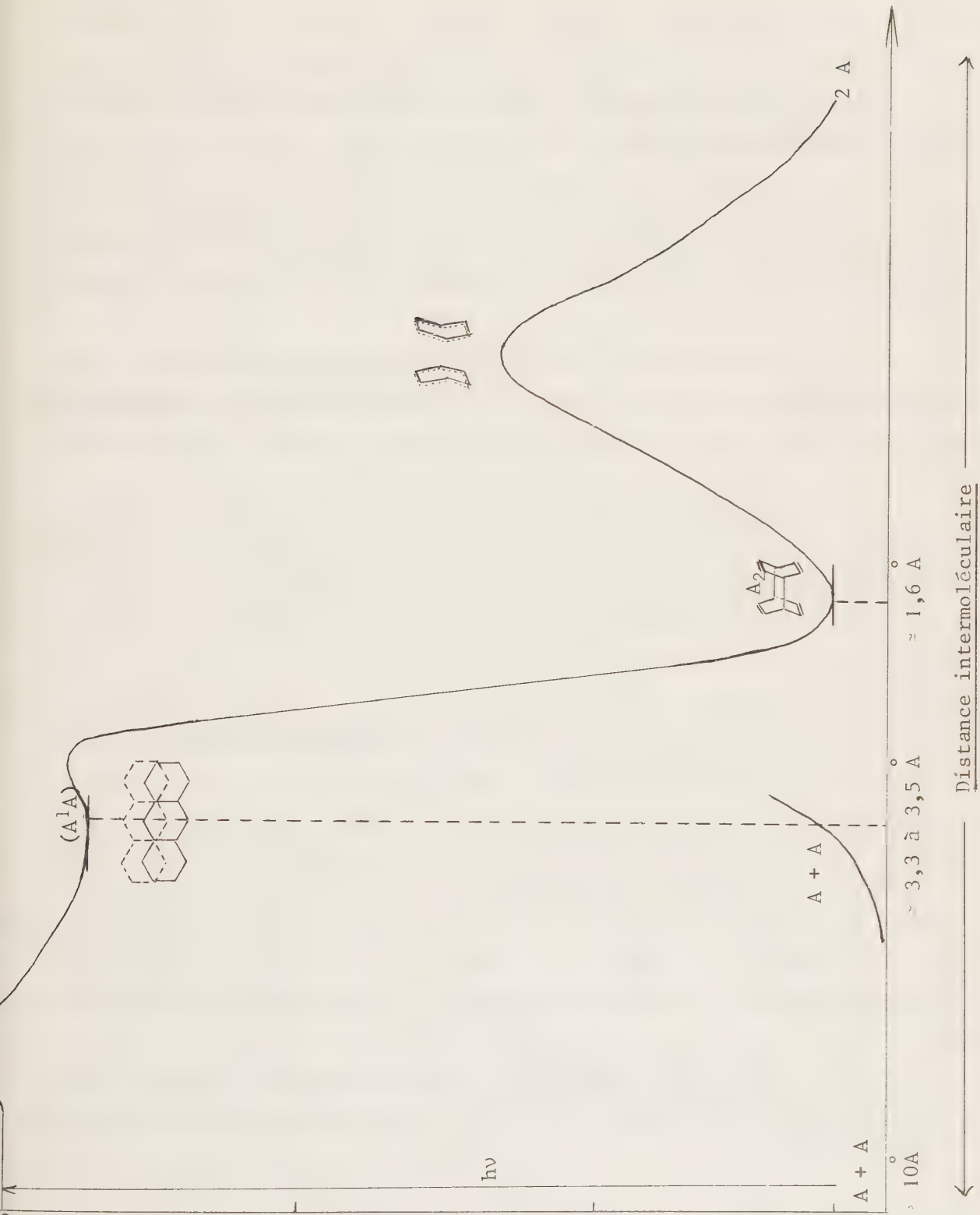

75
50
25
5
hν
A + A
> 10A
(A¹A)
A + A
~ 3,3 à 3,5 A
A₂
≈ 1,6 A
2 A
Distance intermoléculaire

Fig. 2

EN RESUME :

Les isomères en -1,10 et -1,8,10 se photodimérisent plus vite que les isomères en -1,9 et -1,8,9.

Si l'on admet l'analyse précédente, il semble qu'on puisse considérer les effets électronique et stérique comme les facteurs prépondérants des différences de vitesses observées pour les couples d'isomères.

Pour les chloro-1 alkyl-9 anthracènes, la diminution très nette de vitesse lorsque le groupe alkylese ramifie, paraît souligner l'importance primordiale du facteur stérique.

Il reste à confirmer ces hypothèses par l'analyse détaillée du schéma cinétique. L'étude de la fluorescence des monomères et des excimères a été entreprise en collaboration avec J.B. BIRKS.

B / REACTIVITE DU CHLORO-1 ISOPROPYL-9 ANTHRACENE ET PHOTOOXYDATION

De récents travaux semblent indiquer que la formation des photooxydes des dérivés aromatiques, notamment les dérivés anthracéniques, résulte d'une addition d'oxygène singulet au substrat dans son état fondamental (26). GOLLNICK et SCHENK (27) ont montré, par des mesures cinétiques, que l'excitation de l'oxygène doit provenir d'une annihilation triplet-triplet.

Les dérivés aromatiques peuvent donc jouer un double rôle, celui de sensibilisateur et celui de substrat, ce qui est représenté par les deux équations suivantes :

$$A^3 + O_2^3 \longrightarrow A + O_2^1$$
$$A + O_2^1 \longrightarrow AO_2$$

DUFRAISSE et Coll. (28) ont, notamment, beaucoup étudié l'influence des substituants sur la photooxydabilité des anthracènes ; les mésoalkyl anthracènes, par exemple, conduisent aisément au photooxyde correspondant en additionnant une molécule d'oxygène excitée en position-9,10. RIGAUDY et Coll. (26) ont montré que l'introduction de substituants donneurs d'électrons (CH_3, OR) en position 1 et 4, sur le noyau anthracénique, conduisait à une addition de l'oxygène singulet sur ces positions concurremment à l'addition en 9,10.

Ces constatations s'accordent avec l'intervention dans la photooxydation d'un intermédiaire à caractère fortement électrophile, comme le serait l'oxygène singulet.

Dans le chapitre précédent, nous avons signalé que, dans les séries des alkyl-9 et chloro-1 alkyl-9 anthracènes, lorsque la taille du groupe alkyle s'accroissait la vitesse de photodimérisation diminuait et à partir du tertiobutyl-9 pour la première série et du chloro-1 isopropyl-9 pour la seconde il n'y avait plus formation du dimère. Nous avons pensé que ce phénomène était dû à l'interaction stérique entre les deux molécules dans le dimère éventuel. Si cette hypothèse était valable, le chloro-1 isopropyl-9 anthracène, par exemple, devait pouvoir additionner facilement une molécule de faible encombrement comme l'oxygène singulet, d'autant plus que WASSERMAN a montré que la déformation stérique dans les paracyclonaphtanes (2-2) devait accroître la réactivité diénique du système tendu et favoriser par suite l'addition d'oxygène.

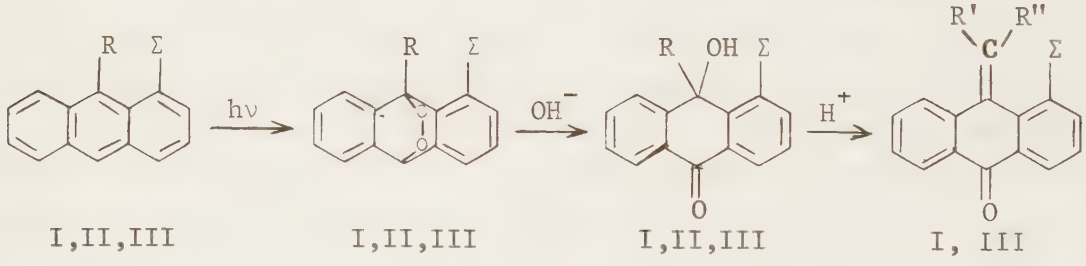
Effectivement, une solution, dans l'éther saturé d'oxygène, du chloro-1 isopropyl-9 anthracène, irradiée à température ordinaire, conduit quantitativement au photooxyde en 9,10. Ce composé est très stable thermiquement (fusion sans décomposition : 172°). Les preuves de sa structure sont :

- l'analyse centésimale,
- le spectre UV d'une solution dans le cyclohexane λ (Å)(log ε) : 2212 Å (4,22), 2605 (3,38). On n'observe donc pas l'absorption du motif naphtalénique comme ce serait le cas si on était en présence d'un photooxyde 1,4.

- le spectre RMN

- la coupure du pont épidioxy en milieu basique conduit à l'hydroxyanthrone correspondante (cf plus loin). Par contre, l'hydrogénation prolongée par l'aluminohydrure de lithium ne conduit pas au dérivé dihydroxylé en -9,10 cis correspondant comme on pouvait s'y attendre (30) mais entraîne une élimination importante de chlore ; du mélange obtenu on peut séparer l'isopropyl-9 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène cis qu'on obtient également par réduction du photooxyde de l'isopropyl-9 anthracène par $AlLiH_4$

Nous avons ainsi préparé les photooxydes des isopropyl-9, chloro-1 isopropyl-9 et méthyl-9 anthracènes et celui du dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène *(1)* (également très stable thermiquement, fusion sans décomposition : 244°). La coupure en milieu basique du pont épidioxy de ces composés a conduit aux hydroxy-10 anthrones-9 correspondantes qui peuvent être déshydratées en milieu benzénique en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique pour former des méthylèneanthrones par une voie toute différente de celle que nous avons décrites récemment (31). Cet ensemble de réactions dont les rendements sont bons en général permet d'accéder à une série de méthylèneanthrones utiles pour une autre étude en cours au laboratoire.



I,II,III I,II,III I,II,III I, III

I : Σ = H , R = $CH(CH_3)_2$

II : Σ = Cl, R = "

III : Σ = Cl, R = CH_3

---

(1) Ce dernier en collaboration avec J.P. DESVERGNE

PARTIE EXPERIMENTALE

Photooxydes

Le dérivé anthracénique est dissous dans l'éther à la concentration d'environ 10^{-2} mole x l^{-1} ; la concentration peut être supérieure quand le monomère ne se photodimérise pas. On fait barboter l'oxygène dans la solution pendant 30mn, puis durant l'irradiation qui est de durée variable selon le composé. L'irradiation, à température ordinaire, est arrêtée lorsqu'on n'observe plus la fluorescence du dérivé anthracénique ; on évapore alors le solvant et recristallise dans le méthanol anhydre.

Les réactions décrites sont celles qui ont donné les meilleurs rendements en photooxyde. Mais les durées d'irradiation peuvent être fortement réduites sans que le rendement diminue notablement.

1°) Chloro-1 isopropyl-9 anthracène

1g dissous dans 100cm^3 d'éther est irradié pendant 8h. Par cristallisation on obtient 0,922g de cristaux blancs, F : 172°, de photooxyde du chloro-1 isopropyl-9 anthracène, Rdt : 92%.

Analyse : $C_{17}H_{15}O_2Cl$	Calc % :	C 71,33	H 5,22	Cl 12,41	O 11,19
	Tr % :	70,83	5,08	12,27	11,03

2°) Chloro-1 méthyl-9 anthracène

En opérant avec la même concentration molaire que pour le composé précédent, soit 0,890g dans 100cm^3 d'éther, et en irradiant également 8 h, on obtient 0,137g de photodimère, Rdt : 15,4% et 0,710g de cristaux blancs, F : 144°, de photooxyde du chloro-1 méthyl-9 anthracène ; Rdt : 70%.

Analyse : $C_{15}H_{11}O_2Cl$	Calc % :	C 69,63	H 4,26	O 12,38	Cl 13,73
	Tr % :	69,23	4,30	12,58	14,12

3°) Isopropyl-9 anthracène

200mg dissous dans l'éther (200cm^3) sont irradiés à température ordinaire pendant 4h. Par cristallisation dans le méthanol, on sépare du produit de départ (m = 0,080g), 0,108 g de photooxyde, F : 122°, Rdt : 47%.

Analyse : $C_{17}H_{16}O_2$	Calc % :	C 80,95	H 6,35	O 12,70
	Tr % :	81,13	6,30	12,51

4°) Réduction par $LiAlH_4$ du photooxyde de l'isopropyl-9 anthracène

Photooxyde	0,120g	0,000476 mole
$LiAlH_4$	0,300g	0,00789 mole
Benzène anhydre	60cm^3	
Ether anhydre	120cm^3	

On ajoute, par petites portions, $LiAlH_4$ et on agite avec un barreau magnétique et des billes de verre pendant 20h puis on laisse deux nuits sans agitation. On verse sur la glace, lave, extrait à l'éther. Une cristallisation dans l'éther conduit à des cristaux blancs de cis-isopropyl-9 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène, F : 178°, m= 0,098g, Rdt : 81%.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_2$	Calc % :	C 80,31	H 7,08	O 12,60
	Tr % :	80,57	7,00	12,66

5°) Réduction par $LiAlH_4$ du photooxyde du chloro-1 isopropyl-9 anthracène

Photooxyde	0,573 g	0,002 mole
$LiAlH_4$	0,380 g	0,01 mole
Benzène anhydre	60cm^3	
Ether anhydre	120cm^3	

Dans les mêmes conditions expérimentales que pour le composé précédent mis à part la durée de la réaction qui est ramenée à 4 h avec agitation plus une nuit au repos. On obtient un mélange dont l'analyse centésimale montre qu'il contient 3,16% de chlore (au lieu de 12,30% pour le chloro-1 isopropyl-9 dihydroxy-9,10 anthracène). Par cristallisation, on obtient 0,240g, F = 176° de cis-isopropyl-9 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène dont le spectre infrarouge est superposable à celui d'un échantillon authentique (paragraphe précédent).

6°) Isopropyl-10 hydroxy-10 anthrone

Photooxyde de l'isopropyl-9 anthracène	0,252g	0,001 mole
Alcool éthylique	150cm^3	
Soude à 10%	50cm^3	

A la solution de photooxyde dans l'alcool, on ajoute, goutte à goutte, et à température ordinaire, la solution de soude à 10%. On agite 2h à température ordinaire puis 2 autres heures à 40°. On hydrolyse, extrait à l'éther, évapore le solvant et cristallise dans le pentane ; il vient 0,198 g de cristaux blancs, F : 118°, d'isopropyl-10 hydroxy-10 anthrone-9, Rdt 79%.

Analyse : $C_{17}H_{16}O_2$:	Calc % :	C 80,95	H 6,35	O 12,70
	Tr % :	80,89	6,49	13,03

Le spectre UV est voisin de celui de l'anthrone : $\lambda(\mathring{A})$(log ε) des maximums : 2100 (5,57), 2350 (5,19), 2700 (4,38).

Le spectre IR dans CCl_4 présente les bandes correspondant aux vibrations $\nu_{C=O}$ à 1678 cm^{-1} et $\nu_{OH\ libre}$ à 3600 cm^{-1}.

Le spectre RMN d'une solution dans $DCCl_3$ est composé d'un massif s'étendant entre 7,3 et 8,2 ppm (8 protons aromatiques) d'un singulet à 2,72 ppm (proton hydroxylique) d'un quintuplet centré à 2,08 ppm (1 proton de l'isopropyle) et d'un doublet centré à 0,61 ppm, J = 6,6Hz (6 protons du groupe isopropyle).

7°) Chloro-4 méthyl-10 hydroxy-10 anthrone

Photooxyde	0,258g	0,001 mole
Alcool éthylique	150cm^3	
Soude à 10%	50cm^3	

Selon le mode opératoire utilisé pour le photooxyde précédent, on cristallise dans le pentane 0,225 g de chloro-4 méthyl-10 hydroxy-10 anthrone-9, F : 110°, Rdt : 87%.

Analyse : $C_{15}H_{11}O_2Cl$:	Calc. % :	C 69,63	H 4,25	O 12,38	Cl 13,73
	Tr. %	69,62	4,35	12,50	13,82

- Le spectre IR d'une solution dans CCl_4 met en évidence, notamment, un groupe hydroxyle libre, $\nu_{OH\ libre}$ = 3600 cm^{-1}, et la vibration de valence $\nu_{C=O}$ à 1 677 cm^{-1}.

- Le spectre RMN dans $DCCl_3$ est constitué d'un massif s'étendant entre 7,2 et 8,2 ppm (7 protons aromatiques), d'un singulet à 4,97 ppm (1 proton hydroxylique) et d'un singulet à 1,84 ppm (3 protons du CH_3).

8°) Chloro-4 isopropyl-10 hydroxy-10 anthrone

Photooxyde	500 mg
Alcool éthylique	150 cm^3
Soude à 10%	100 cm^3

Même mode opératoire que pour les composés précédents. On obtient une huile qu'on chromatographie sur florisil, le produit obtenu, m = 0,460g, présente une seule tache en chromatographie sur couche mince (plaque de gel de silice, éluant : hexane-benzène), le spectre IR d'une solution dans CCl_4 laisse apparaître, notamment, des bandes à 3590 cm^{-1} ($\nu_{OH\ libre}$) et à 1 672 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$).

Le spectre de masse présente le pic moléculaire à m/e = 286, il met en évidence, notamment, la présence d'un chlore et la perte d'un groupe isopropyle à partir de la molécule de départ.

On est donc en présence de la chloro-4 isopropyl-10 hydroxy-10 anthrone-9.

Le spectre RMN d'une solution dans $DCCl_3$ présente un massif entre 7,2 et 8,2 ppm (7 protons aromatiques), un singulet à 4, 15 ppm (1 proton hydroxylique), un quintuplet à 2,63 ppm (1 proton du groupe isopropyle) et deux doublets (6 protons) centrés respectivement à 0,55 ppm (J = 6,6 cps) et 0,25 ppm (J = 6,8 cps).

Les spectres RMN des hydroxy-9 anthrones-10 sont discutés dans la deuxième partie au chapitre II. La chloro-4 isopropyl-10 hydroxy-10 anthrone-9 s'est donc formée avec un rendement de 92%.

9°) Chloro-4 méthylène-10 anthrone

Chloro-4 méthyl-10 hydroxy-10 anthrone-9	0,2445 g	0,001 mole
Acide paratoluènesulfonique	0,050 g	
Benzène anhydre	20cm^3	

On porte 2 H au reflux. Après refroidissement et lavage à l'eau; on sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant. Le résidu est chromatographié sur gel de silice ; solvant et éluant : CCl_4. On sépare ainsi m = 0,200g de cristaux blancs de chloro-4 méthylène-10 anthrone-9, F : 87°, Rdt : 88%.

Analyse : $C_{15}H_9OCl$:	Calc % :	C 74,84	H 3,74	O 6,65	Cl 14,76
	Tr % :	75,24	3,88	6,59	14,44

10°) Diméthyl-11,11 méthylène-10 anthrone

Isopropyl-10 hydroxy-10 anthrone-9	0,126 g	$5x10^{-4}$ mole
Acide paratoluènesulfonique	0,050 g	
Benzène anhydre	25cm^3	

On porte au reflux 2 H, laisse refroidir, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant. Le résidu huileux est chromatographié sur gel de silice, solvant et éluant : CCl_4. On obtient ainsi, m = 0,086 g de cristaux blancs, F : 104°, de diméthyl-11,11 méthylène-10 anthrone, Rdt : 73%.

Analyse : $C_{17}H_{14}O$:	Calc. % :	C 87,18	H 5,98	O 6,84
	Tr. % :	86,63	6,02	6,80

Le spectre UV est voisin de celui de la méthylèneanthrone, très différent de celui de l'anthrone : λ(Å) (log ε) des maximums : 2 362 (4,44) ; 2 637 (4,09) ; 3 360 (3,66) ; 3 470 (3,65).

CHAPITRE II

PHOTODIMERISATION CROISEE

L'impossibilité d'obtenir photochimiquement les dimères de certains monomères à substituants encombrants nous a incité à tenter des photodimérisations croisées avec un monomère relativement peu encombré.

On connait déjà, en effet, plusieurs photodimères mixtes préparés, les uns en vue d'études chimiques (24, 32a, b, c) les autres pour l'étude du mécanisme d'extinction de la fluorescence (25,33).

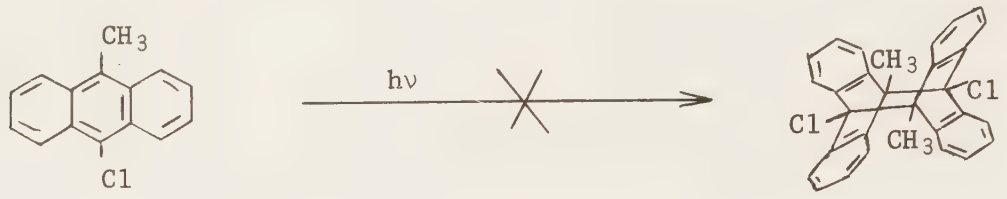
Comme on pouvait s'y attendre, d'après la tension moléculaire dans les monomères, ni le chloro-1 isopropyl-9 anthracène, ni le tertiobutyl-9 anthracène ne donnent de photodimères croisés avec l'anthracène (cf. tableau VIII).

Notons que le chloro-1 isopropyl-9 anthracène doit désactiver complètement l'anthracène car on retrouve les deux monomères inchangés à la fin de l'irradiation. Ce n'est pas le cas du tertiobutyl-9 anthracène.

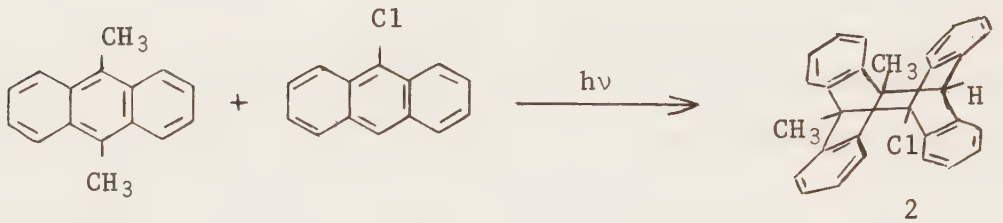
En revanche, le diméthyl-9,10 anthracène qui ne donne pas de photodimère vrai, vraisemblablement pour des raisons stériques (on connaît l'excimère), conduit au photodimère croisé lorsqu'il est irradié avec l'anthracène.

Le méthyl-9 chloro-10 anthracène n'avait pu être photodimérisé. Le diméthyl-9,10 anthracène irradié avec le chloro-9 anthracène conduit avec un bon rendement à un dimère croisé qui n'est pas très stable. Ce résultat

paraît montrer que la stabilité du photodimère doit conditionner l'obtention de celui-ci. En effet, le photodimère hypothétique 1 comporte un chlore de plus que 2 et cela doit suffire à le rendre très instable.



1



2

On a même réussi à codimériser le bromo-9 anthracène et le diméthyl-9,10 anthracène. Le photoproduit est encore moins stable que 2. Les modèles moléculaires montrent une forte contrainte.

Néanmoins, l'"effet stérique" n'est pas le seul à provoquer l'instabilité thermique des photodimères : en effet, la codimérisation du diméthyl-9,10 anthracène et du cyano-9 anthracène est très rapide mais le photoproduit se décompose également très vite dès que cesse l'irradiation. On a toutefois le temps de l'essorer et de l'analyser par RMN, CPV et infrarouge, ce qui nous assure de son identité.

Le diméthoxy-9,10 anthracène qui résiste à la photodimérisation vraie, donne avec l'anthracène un photodimère mixte avec un excellent rendement.

Tous les résultats précédents sont rassemblés dans le tableau VIII dans lequel on précise les conditions opératoires et les rendements. La structure des photodimères croisés a été prouvée par l'analyse centési-

male, la décomposition thermique (F, spectre IR) et la RMN.

Les expériences précédentes présentent un intérêt pour :

- la synthèse
- le mécanisme de la photodimérisation.

Les analyses et points de fusion des nouveaux photodimères mixtes sont regroupés dans le tableau IX.

T A B L E A U IX

Photodimères		C%	H%	O%	halogène %	F. inst.
diméthoxy-9,10 diA	Calc.	86,54	5,77	7,69		260°
	Tr.	86,32	5,80	7,60		
diméthyl-9,10 diA	Calc.	93,70	6,29			320°
	Tr.	93,82	6,20			
diméthyl-9,10 chloro-9' diA	Calc.	86,00	5,53		8,46	210°
	Tr.	85,88	5,66		8,42	
diméthyl-9,10 bromo-9' diA	Calc.	77,75	4,97		17,27	190°
	Tr.	77,50	4,94		17,48	
méthoxy-9 chloro-10 diA	Calc.	82,76	4,99	3,80		240°
	Tr.	82,68	5,28	3,68		

A = anthracène

Le dimère mixte, diméthyl-9,10 cyano-9' dianthracène bien qu'isolé pur dans certaines conditions (cf tableau XV) n'a pu être envoyé à l'analyse car il est dépolymérisé au bout de quelques minutes.

Nous avons pu effectuer le spectre RMN de quelques dimères qui sont relativement solubles. La position de résonance des protons non aromatiques est portée sur le tableau X.

T A B L E A U X

Photodimères	δ(Hz)		
	CH_3	OCH_3	Protons en méso
diméthoxy-9,10 di A		210	251,5
dichloro-9,10 diA			291
méthoxy-9 chloro-10 diA		202,5	286 et 260,5
dicyano-9,10' diA			297
diméthyl-9,10 cyano-9' diA	140 et 129		241,3
diméthyl-9, 10 bromo-9' diA	138,5 et 126		
diméthyl-9,10 chloro-9' diA	132 et 127		

A = anthracène Appareil : VARIAN A 60 Solvant : $DCCl_3$

Le spectre RMN du dianthracène a été signalé à deux reprises, par W.B. SMITH et B.A. SHOULDERS (34) qui situent la résonance des hydrogènes en méso à δ = 4,25 ppm (dans le naphtalène fondu à 180°) et par W. SELINGER (35) qui signale le pic de ces mêmes protons à δ = 4,56 ppm et le singulet des protons aromatiques à 6,8 ppm (dans $DCCl_3$, après 500 balayages).

Dans tous les dimères mentionnés sur le tableau X, les protons aromatiques résonnent autour de 7 ppm ; le massif correspondant est plus ou moins large (par ex : les chlores du dichloro-9,10 dianthracène semblent déblinder les protons en péri (4 protons résonnent à plus de 7,5 ppm).

a) Synthèse :

Les photodimères croisés décrits ci-dessus sont obtenus facilement *(1)* avec un bon rendement chimique et il n'y a pas de difficulté de séparation.

Ils sont en général plus solubles que les dimères vrais et se prêtent par conséquent à une étude chimique dans la mesure où ils sont assez thermostables. C'est le cas du diméthoxy-9,10 dianthracène.

T A B L E A U XIII

Mélanges mole à mole irradiés	Conditions	Photoproduits (Rdts)
Cl-i iPr-9 A + A	40h, 10^{-2} x mole l^{-1} éther -30°	monomères
tBu-9 A + A	16h, 4 x 10^{-2} x mole l^{-1} éther-30°	diA (49%)
diMe-9,10 A + A	15h éther - Eb	dimère mixte (95%) F : 320°
diMe-9,10 A + Cl-9 A	3h éther - 30°	dimère mixte (75%) F : 210°
diMe-9,10 A + Br_9A	6h30mn éther - 30°	dimère mixte (50%) F : 190°
diMe-9,10 A + CN_9A	voir tableau XI	dimère mixte + dimère vrai (voir tableau XI)
diMeO-9,10 A + A	24h éther - Eb	dimère mixte (80%) F : 260° (voir tableau X)
A = anthracène		

---

(1) CHERKASOV et VEMBER (25) *décrivent dans un article récent la préparation d'autres photodimères croisés dans des conditions de montage moins pratiques que les nôtres. Ils ont déterminé quelques rendements quantiques, qui sont parfois élevés (0,20 à 0,27).*

b) Discussion sur le mécanisme de la photodimérisation

Comme on peut le constater dans le tableau VIII , les photodimères mixtes ont été préparés avec un bon rendement, dépassant largement celui du dimère vrai également possible.

Sur le tableau XI, nous avons porté la position (en Å, cm^{-1} et Kcal) de la dernière bande (H) du spectre UV des composés dont nous allons discuter la photodimérisation.

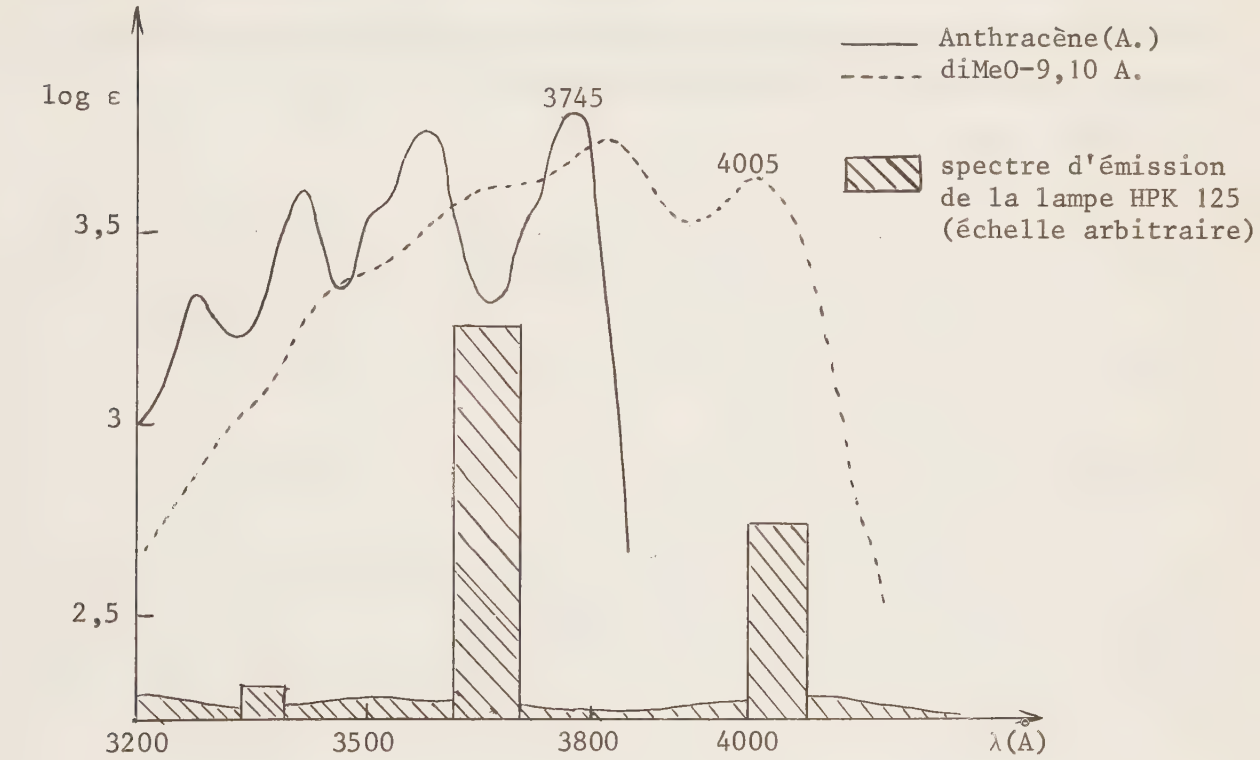
T A B L E A U XI

Niveaux d'énergie de l'état S^1 (niveau 0-0)			
	λ_1 (Å)	$\nu_1(cm^{-1})$	E_1(Kcal)
A	3745+	26.700	76,7
Cl-9 A	3890+	25.707	73,9
Br-9 A	3900+	25.640	73,7
tBu-9 A	3910+	25.575	73,6
diMe-9,10 A	3960†	25.250	72,6
Cl-1 iPr-9 A	3995+	25.030	72
CN-9 A	3995†	25.030	72
diMeO-9,10 A	4005†	24.968	71,8

A = anthracène
+ solvant : cyclohexane
† solvant : éther

Il nous suffira de discuter deux exemples :

α) Diméthoxy-9,10 anthracène + anthracène : le mélange a été irradié avec une lampe sans filtre ; il est normal, dans ces conditions *(fig. 3)* que le dérivé disubstitué absorbe plus d'énergie et que son niveau S^1 soit plus peuplé ; de plus son niveau 0-0 est à 24.968 cm^{-1} (71,8 Kcal) *(1)* donc au-dessous du niveau 0-0 de l'anthracène, 26.700 cm^{-1} (76,7 Kcal) *(1)* (tableau XI) qui doit se désactiver partiellement par transfert S → S.



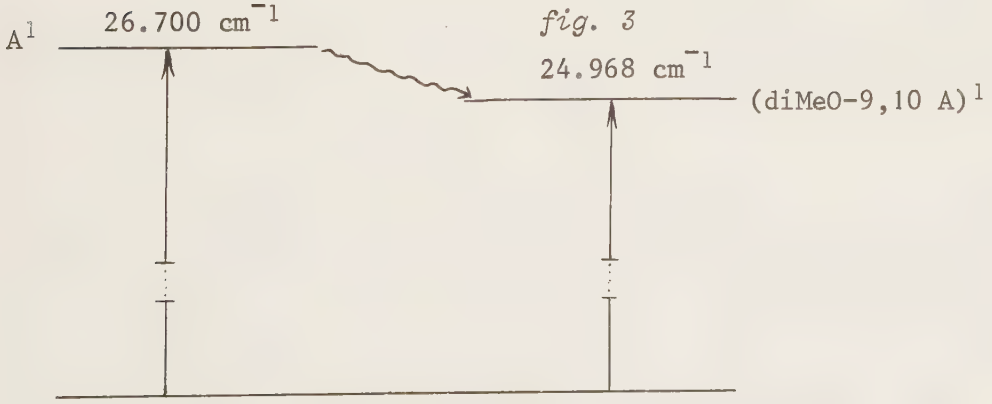


fig. 3

---

(1) valeurs approximatives, déterminées d'après le spectre d'absorption.

Donc, la réaction, $(diMeOA)^1 + A \longrightarrow$ dimère mixte, doit être prépondérante pour un mélange mole à mole.

Néanmoins, si la concentration relative des deux monomères varie, il faut s'attendre à une modification du pourcentage des deux photodimères attendus. C'est ce que l'on voit sur le tableau XII. En présence d'un excès de diméthoxy-9,10 anthracène (8 : 1) le dimère mixte est seul décelé (notons qu'il est assez difficile à séparer du monomère disubstitué qui n'a pas réagi) ; si l'anthracène est employé en excès (9 : 1) , le dianthracène domine.

On sait en effet que le transfert S → S peut être en compétition avec la formation d'excimère ; par exemple, on trouve pour le transfert S → S de l'anthracène au pérylène, $k = 1,2 \times 10^{11}$; la formation de l'excimère du pyrène a pour constante de vitesse $k = 7,5 \times 10^9$ (8).

Effet de solvant :

Dans le schéma cinétique de la photodimérisation qui a déjà été exposé et traduit en diagramme énergétique, on admet que l'excimère est l'état intermédiaire sur le chemin du dimère. Un excimère mixte est appelé exciplexe (36).

Dans le cas présent, il y a compétition entre la formation de l'excimère et de l'exciplexe puis transformation de ceux-ci en dimères correspondants.

Ainsi que nous l'avons signalé dans l'introduction, l'exciplexe doit être plus stabilisé que l'excimère par une plus grande contribution du transfert de charge.

Dans la mesure où le pourcentage relatif des deux dimères reflète la compétition excimère-exciplexe, on doit pouvoir s'attendre à un

effet de la "polarité" du solvant : plus la constante diélectrique est grande, plus l'exciplexe doit être déstabilisé. Effectivement, on observe que, dans des conditions rigoureusement identiques par ailleurs, le changement de solvant (cyclohexane à méthanol) modifie le pourcentage relatif des deux dimères dans le sens indiqué (tableau XIII). Il est important de souligner que le rendement global reste pratiquement constant.

DIMETHOXY-9,10 ANTHRACENE + ANTHRACENE

- Effet de concentration -

T A B L E A U XII

Irradiation d'une solution éthérée, à 30°, pendant 3h Conc. totale : 200 x 10^{-4} mole l^{-1}			
Monomères		Photodimères	
diméthoxy-9,10 $A^{(+)}$	$A^{(+)}$	di$A^{(+)}$	diméthoxy-9,10 di $A^{(+)}$
160 (80%)	40 (20%)	00 (0%)	37 (100%)
100 (50%)	100 (50%)	90 (10,7%)	79 (89,3%)
60 (30%)	140 (70%)	28 (30,2%)	65 (69,8%)
20 (10%)	180 (90%)	46 (72,8%)	17 (27,3%)
A = anthracène - (+) conc. en mole x l^{-1} x 10^{-4} (pourcentage relatif)			

- Effet de solvant -

T A B L E A U XIII

Irradiation d'une solution, d'un mélange équimoléculaire de diméthoxy-9,10 A + A, à 30°, pendant 3h. Conc. totale: 200 x 10^{-4} mole x l^{-1}

Solvant	$\varepsilon^{(+)}$ à 25°	diA (§)	diméthoxy-9,10 diA (§)
cyclohexane	2,02	1,4 (1,6%)	85,6 (98,4%)
éther	4,33	9,5 (10,7%)	79,3 (89,3%)
butanol-2	15,80	7,8 (9,2%)	76,9 (90,8%)
éthanol	24,30	9,5 (11%)	76,9 (89%)
méthanol	32,63	14,6 (16,5%)	74 (83,59%)

(+) valeurs relevées sur Organic Solvents, 2° éd.A. WEISSBERGER, Inter-Science Publishers, Inc. New-York, 1955.

A = anthracène - (§) conc. en mole x l^{-1} x 10^{-4} (pourcentage relatif)

β) Diméthyl-9,10 anthracène + cyano-9 anthracène

Dans nos conditions d'irradiation, il semble que ce soit le cyano-9 anthracène qui reçoit le plus d'énergie *(fig. 4)*. Néanmoins, les niveaux S^1 des deux monomères sont très voisins (séparés par kT à température ordinaire).

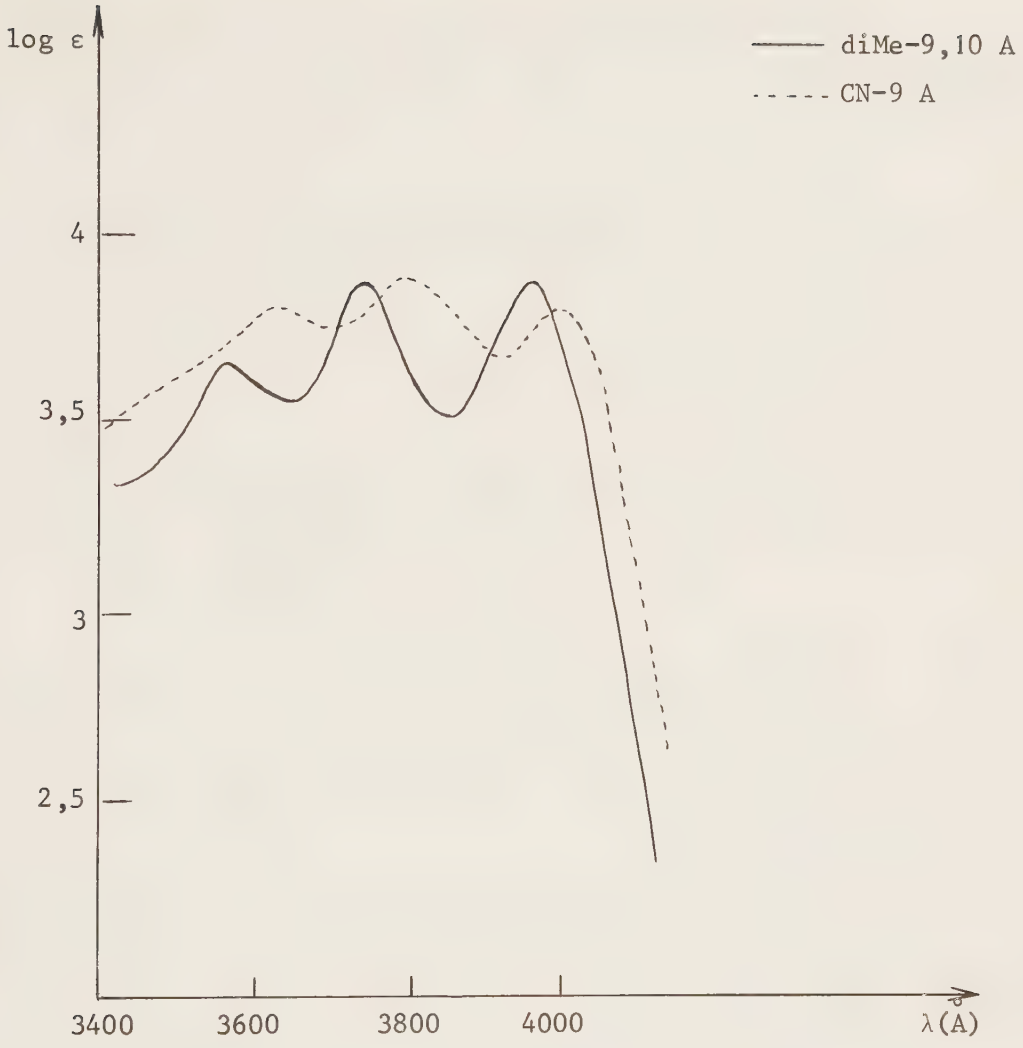
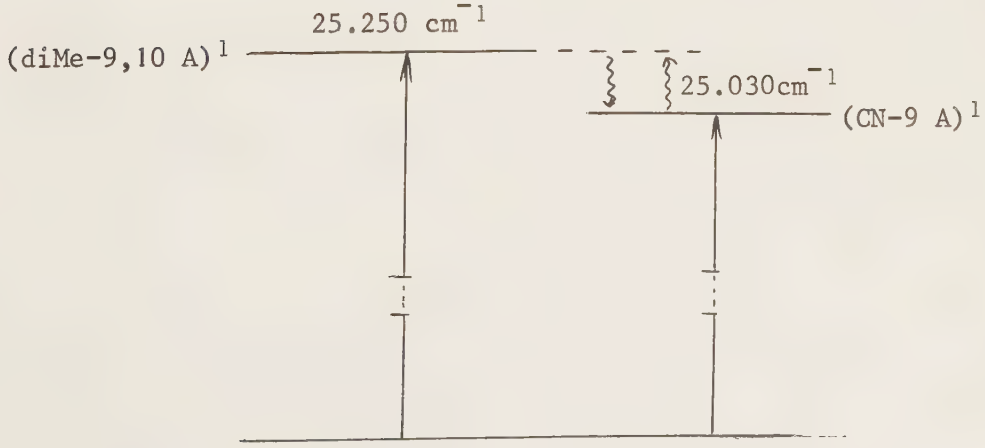

log ε
diMe-9,10 A
CN-9 A
4
3,5
3
2,5
3400
3600
3800
4000
λ(A)

fig. 4

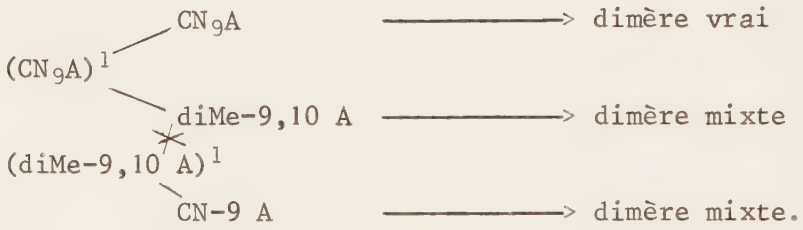

25.250 cm⁻¹
(diMe-9,10 A)¹
25.030cm⁻¹
(CN-9 A)¹

Donc, le peuplement des niveaux est probablement très voisin si l'équilibre thermique a le temps de se réaliser et si le transfert $S \rightleftarrows S$ précède la formation des excimères et exciplexes.

Admettons pour simplifier que la concentration des deux monomères à l'état S^1 est identique (du moins en début de réaction) soit :

$$\left[(CN_9\ A)^1\right] = \left[(diMe_{9,10}A)^1\right]$$

comme on irradie un mélange équimoléculaire, on devrait s'attendre à observer, statistiquement, deux fois plus de dimères mixtes que de dimères vrais.



Si la population du cyano-9 anthracène à l'état S^1 est plus grande que celle du dérivé diméthylé, on devrait observer une plus grande proportion de dimère vrai.

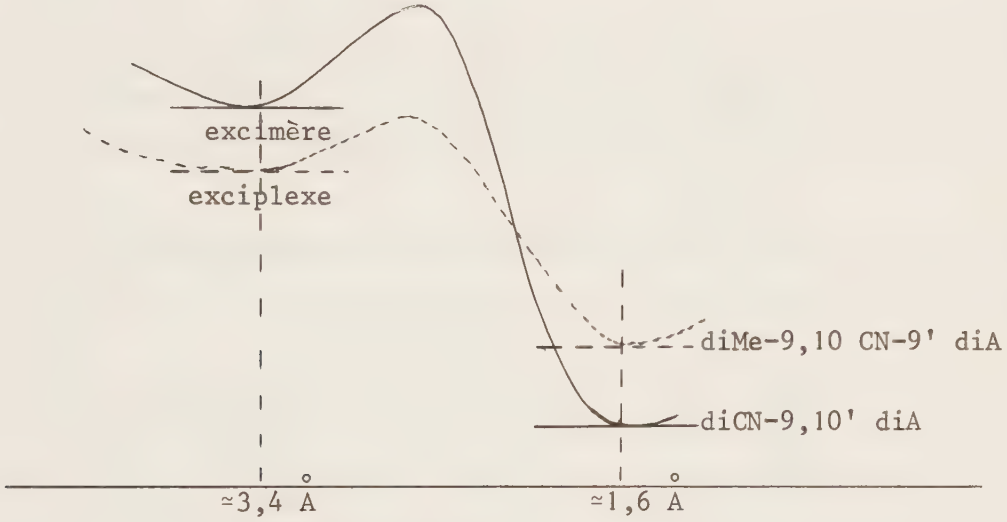
Donc, dans l'une ou l'autre hypothèse, il faut s'attendre, au plus, à une proportion double de dimère mixte.

Or, pour une irradiation mole à mole, à 30°, on n'obtient que le dimère mixte au bout d'une demi-heure et une proportion de 9,9 : 0,10 après deux heures d'irradiation (dans ce dernier cas, le rendement en dimère mixte est de 87%) (tableau XIV).

Le dimère majoritaire est de beaucoup le moins stable comme le montre le tableau XV. Une irradiation à 80° ne livre que le dimère du cyano-9 anthracène (Rdt : 70 à 77%). De plus, même à température ordinaire,

après irradiation, le dimère mixte régénère rapidement les deux monomères. Le dimère vrai est donc le produit thermodynamique et le dimère mixte le produit cinétique.

Les résultats et les considérations précédents nous conduisent à admettre que le niveau d'énergie de l'exciplexe est plus bas que celui de l'excimère (rappelons que leur formation est réversible et contrôlée par la diffusion) et à tracer le diagramme de formation suivant :



T A B L E A U XIV

Irradiation au reflux du solvant d'une solution de diMe-9,10 A et CN-9 A. Conc. totale : 200 x 10^{-4} mole l^{-1}. Rdt en dimère.			
diMe-9,10 CN-9' diA(+)	diCN-9,10' diA(+)	Solvant	durée d'irradiation
56 (82,6%)	12 (17,4%)	Ether Eb : 35°	4h30mn
0	70 (100%)	Acétonitrile Eb : 82°	9h
0	77 (100%)	Benzène Eb : 80°	9h
(+) en mole x l^{-1} x 10^{-4} (pourcentage relatif)			

T A B L E A U XV

Irradiation d'une solution de diMe-9,10 A + CN-9 A à 30°. Conc. totale : 200 x 10^{-4} mole x l^{-1}

Composés de départ			Photodimères					
diMe-9,10 A^+	CN-9 A^+	Durée d'irradiation	diCN-9,10' diA^+		diMe-9,10 CN-9' diA^+		Solvant	ε
100	100	30 mn	0,1	(0,5%)	21	(99,5%)	éther	4,33
100	100	2 h	0,6	(1%)	87	(99%)	éther	4,33
100	100	2 h	3,2	(14%)	20	(86%)	éthanol	24,30
100	100	2 h	9	(35%)	16	(65%)	méthanol	32,63

+ : en mole x l^{-1} x 10^{-4} (pourcentage relatif)

- Dosages effectués en CPV par comparaison avec des solutions étalons.

Effet de solvant :

Comme dans l'exemple analysé précédemment, la "polarité" du solvant modifie sensiblement les pourcentages relatifs des deux dimères, l'exciplexe paraissant déstabilisé par l'augmentation de la constante diélectrique du milieu (tableau XV).

CONCLUSION

Certains dérivés anthracéniques mésodisubstitués (diméthyl, diméthoxyanthracènes) qui ne donnent pas de photodimères vrais peuvent conduire aisément à des photodimères mixtes avec de bons rendements.

Les photodimères croisés sont plus solubles que les dimères vrais et peuvent servir de modèles pour une étude chimique de ces systèmes.

Mais le principal intérêt nous paraît être d'ordre théorique : dans le cas de l'irradiation d'un mélange de diméthyl-9,10 anthracène et de cyano-9 anthracène, la formation largement prépondérante du dimère mixte renforce la théorie (exposée dans l'introduction) selon laquelle l'excimère est un intermédiaire sur le chemin du photodimère. Cette expérience montre aussi l'importance du transfert de charge dans la stabilisation de l'exciplexe *(1)* (ce dernier point confirme de récents résultats de CHANDROSS et FERGUSON (37).

---

(1) On mentionnera aussi l'importance du transfert de charge dans l'extinction de la fluorescence (pyrène + amine), LEONHARDT et WELLER (38). *Néanmoins, il s'agit vraisemblablement, dans ce cas, d'un complexe de très courte durée de vie.*

CHAPITRE III

PHOTODIMERISATION A L'ETAT SOLIDE

Entreprise en vue d'établir une relation entre l'effet péri et la structure cristalline, cette étude a été étendue à une série de dérivés mono et disubstitués de l'anthracène. Elle repose sur le concept de topochimie.

G.M.J. SCHMIDT (17) et M.D. COHEN (18) grâce à une série de travaux importants, ont établi les bases du contrôle topochimique des réactions photochimiques à l'état solide et mis en évidence l'intérêt de ces réactions. Pour expliquer les résultats obtenus, deux postulats ont été avancés :

- lorsque plusieurs itinéraires de réaction sont possibles, celui qui désorganise le moins la maille cristalline est favorisé ;

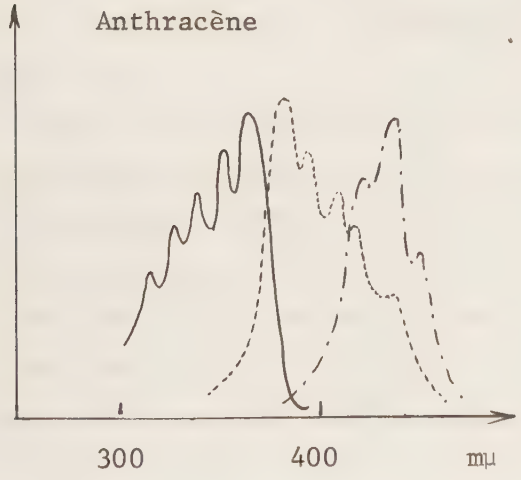
- une structure cristalline permettant des couplages par résonance entre les molécules entraîne un éclatement des niveaux d'énergie et favorise les transferts d'énergie entre les molécules en interaction. Ainsi, des changements de structure doivent être associés avec de profondes modifications des spectres d'absorption et de luminescence, de la population relative et de la durée de vie des différents états excités.

Mis à part leur intérêt purement théorique, les réactions à l'état solide sont parfois très utiles du point de vue préparatif : le produit de la réaction se forme souvent avec un rendement élevé et il est d'une haute pureté chimique et stéréochimique.

On a résumé dans l'introduction le problème posé par les relations entre la structure cristalline et la fluorescence des hydrocarbures aromatiques.

Rappelons que selon la disposition relative des molécules dans la maille, on peut s'attendre, si elles sont assez proches (≃ 3,5 Å), à observer la fluorescence non structurée de l'excimère (cristaux de type B).

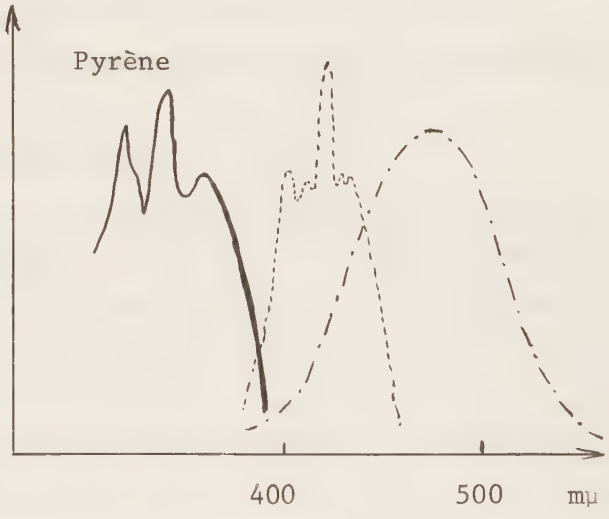
En revanche, lorsque les molécules sont très inclinées par rapport à l'axe cristallin et éloignées les unes des autres de plus de 4 Å, on observe la fluorescence du monomère en solution diluée (cristaux de type A).



_____ absorption d'une solution

- - - - - fluorescence "

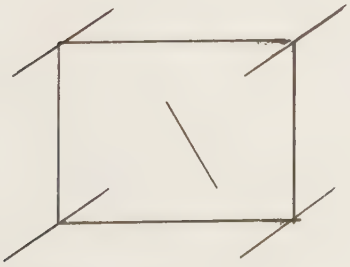
—·— " à l'état solide



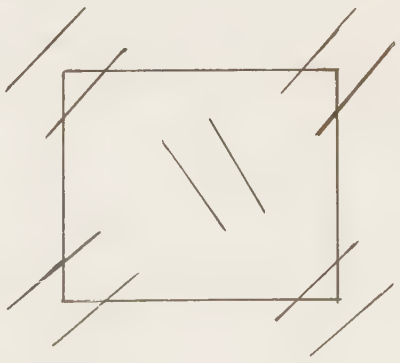
_____ absorption de cristaux

- - - - fluorescence d'une solution diluée

—·— fluorescence de cristaux



type A



type B

B. STEVENS a montré que le cyano-9 anthracène ainsi qu'une forme cristalline du chloro-1 anthracène (type B) se photodimérisent à l'état solide (12, 13). Ces résultats sont en faveur d'une réaction topochimique.

Or, plusieurs auteurs (14, 15) ont récemment montré que l'anthracène lui-même (type A) suffisamment purifié (fusion de zone) conduisait aussi au photodimère par irradiation à l'état solide.

Ceci nous a amené à comparer le comportement d'une série de microcristaux de dérivés anthracéniques substitués en 2 ou 9.

On pouvait penser, en effet, que la substitution en 2 augmentant l'ellipticité de la molécule, favoriserait la cristallisation en réseaux de type A, alors que les substituants en 9 (pas trop encombrants) conférant une forme plus circulaire induiraient la cristallisation en réseaux de type B. S'il en était ainsi, les dérivés substitués en 9 devraient émettre une fluorescence jaune-vert (excimère) et se photodimériser ; les dérivés substitués en 2 auraient une fluorescence bleue et seraient photorésistants.

Nous avons porté sur le tableau XVI les résultats de l'irradiation, plus ou moins prolongée de 31 dérivés anthracéniques préparés par nous (sauf le nitro-9 anthracène et l'anthracène qui sont commerciaux) ainsi que la fluorescence, excitée par une lampe de Wood et observée visuellement. Les rendements chimiques indiquent simplement un ordre de grandeur et ne sont pas comparables d'un composé à un autre.

T A B L E A U XVI

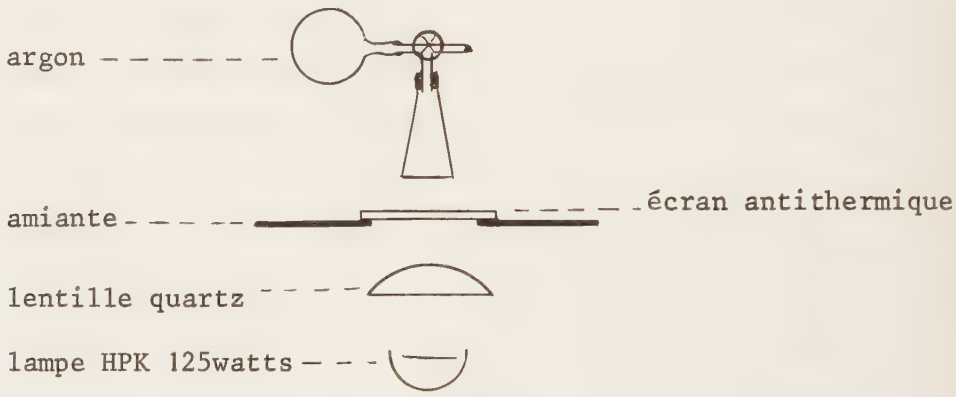
Composé	Quantité irradiée (mg)	Fluorescence (couleur)	Durée (h)	Rdt (%)	Photodimère en solution
Anthracène (A)	100	bleue	22	0	oui
Cyano-9 A	"	jaune vert	"	38	"
Méthyl-9 A	"	"	"	82	"
Vinyl-9 A	"	"	"	15	"
Chloro-9 A	"	vert	"	67	"
Acétyl-9 A	200	très faible	24	39	"
Phényl-9 A	100	violette	22	0	non
Benzoyl-9 A *(1)*	200	nulle	24	35	"
Nitro-9 A	100	"	22	0	oui
Méthoxy-9 A	"	bleue	"	0	"
Ethyl-9 A	"	"	"	"	"
Propyl-9 A	"	"	"	"	"
Isopropyl-9 A	"	"	"	"	"
Butyl-9 A	"	"	"	"	"
Tertiobutyl-9 A	"	"	"	"	non
Fluoro-9 A	"	"	"	"	oui
Bromo-9 A	"	nulle	48	"	"
Méthyl-2 A	"	bleue	22	0	"
Cyano-2 A	"	violette	"	"	"
Chloro-2 A	"	bleue	"	"	"
Acétyl-2 A	"	violette	"	"	"
Méthyl-9 chloro-10 A	"	jaune	"	"	non
Méthyl-9 cyano-10 A	"	"	"	13	oui
Méthoxy-9 chloro-10 A	"	bleue	"	0	"
Chloro-1 méthyl-9 A	"	jaune vert	14	81	"
Chloro-1 méthyl-10 A	"	"	"	75	"
Cyano-1 méthyl-9 A	"	"	"	10	"
Cyano-1 méthyl-10 A	"	"	"	70	"
Chloro-1 éthyl-9 A	"	"	22	73	"
Chloro-1 isopropyl-9 A	"	bleue	"	0	non
Méthyl-1 dicyano-4,10 A	"	jaune	0,25	90	oui

---

(1) J.G. FAUGERE (D.E.S. J. RECALDE), Bordeaux, 1967.

Conditions opératoires

La poudre cristalline placée sous argon dans une fiole conique, en pyrex, est irradiée par le rayonnement d'une lampe à mercure haute pression 125 W ; on interpose un filtre antithermique et un ventilateur de façon à maintenir la température de l'échantillon entre 25 et 30°, c'est-à-dire, bien au-dessous de sa température de fusion.



Le photodimère est, généralement, séparé du monomère par dissolution de ce dernier dans l'éther. Il est identifié par sa température de fusion et son spectre IR au dimère obtenu en solution.

Discussion

1°) Les dérivés substitués en 9 par les groupes : CH_3, CN, $CH=CH_2$, Cl, $COCH_3$ *(1)*, fluorescent en jaune vert et se photodimérisent. Le fluor en 9 n'est pas assez gros pour changer la forme ellipsoïdale de l'anthracène ; le fluoro-9 anthracène fluoresce en bleu et ne se photodimérise pas. Les isomères en 2 (dans lesquels le substituant accentue la forme elliptique) qui fluorescent en bleu ou violet ne réagissent pas dans les conditions opératoires décrites ci-dessus.

---

(1) Fluorescence très faible

2°) Le méthyl-9 chloro-10 anthracène présente la fluorescence de l'excimère, comme les dichloro-9, 10 (14, 11) et dibromo-9,10 anthracènes (14) mais ne se dimérise pas à cause de l'effet stérique (en solution également, il n'y a pas formation de dimère). Le méthyl-9 cyano-10 anthracène fluoresce en jaune et conduit au dimère. Le méthoxy-9 chloro-10 anthracène fluoresce en bleu (comme le méthoxy-9 anthracène) et reste inchangé, contrairement à ce qu'on observe en solution.

3°) Effet péri

Les chloro-1 méthyl-9 et cyano-1 méthyl-9 anthracènes et leurs isomères en -1,10 présentent à l'état solide une bande de fluorescence non structurée dans le vert et conduisent aux dimères *(1)*. Les différences de rendement observées ne peuvent être reliées à l'effet péri comme nous l'avons fait pour la photodimérisation en solution. Les spectres de fluorescence de ces quatre composés, à l'état cristallin et en solution, ont été enregistrés pour nous par B. STEVENS et nous représentons, à titre d'exemple, ceux du chloro-1 méthyl-10 anthracène.

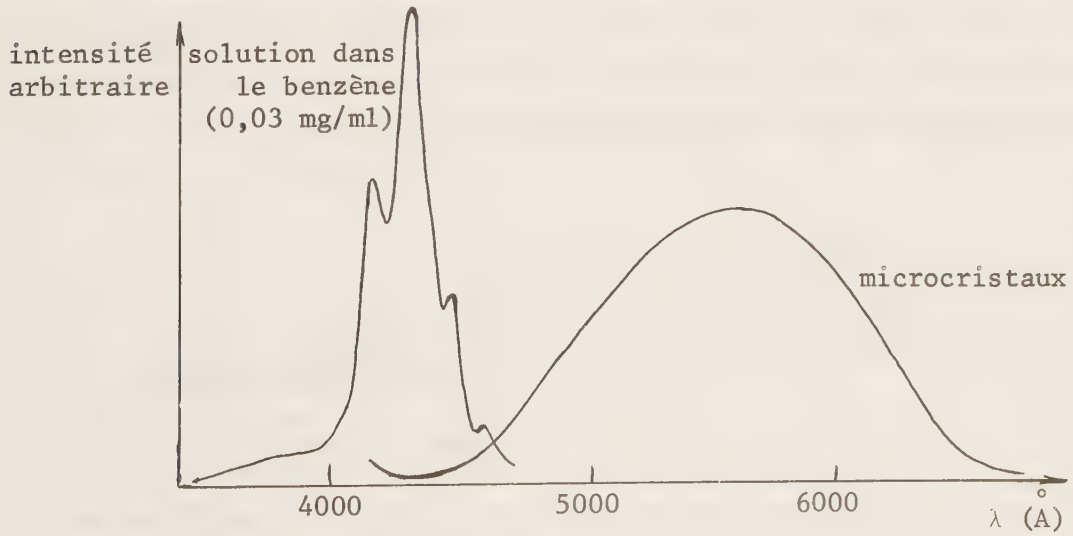


fig. 5

---

(1) On note un balancement de bandes quand on compare les spectres IR des dimères obtenus en solution et à l'état solide (sans doute à cause d'un pourcentage d'isomères différent).

4°) Il a déjà été signalé que le phényl-9 et le benzoyl-9 anthracènes ne se dimérisaient pas par irradiation de leurs solutions (19b). Le premier est photostable à l'état solide. Le second, fondant à 148° *(1)*, non fluorescent, donne naissance au dimère, déjà obtenu par J.G. FAUGERE (42) en suspension.

Ceci doit pouvoir s'expliquer par une compétition entre la conversion $S^1_{\pi\pi^*} \rightarrow S^1_{n-\pi^*}$ et la formation d'excimère.

La conversion interne de l'état singulet $\pi\pi^*$, responsable de la photodimérisation, à l'état singulet $n-\pi^*$ doit être assez rapide en solution pour se produire avant une collision entre deux molécules de benzoyl-9 anthracène. En revanche, on peut suggérer que la proximité de deux molécules à l'état cristallin rende quasi instantanée la formation d'excimère par l'intermédiaire de l'état $S^1_{\pi\pi^*}$ *(2)*.

On peut concevoir une autre explication illustrée sur la *fig. 6* et suggérée par les travaux de NURMUKHAMETOV (39) sur divers aldéhydes aromatiques. L'état $S^1_{\pi\pi^*}$ serait d'énergie inférieur à l'état $S^1_{n-\pi^*}$. La conversion interne suivie du transfert intersystème serait très rapide, interdisant la fluorescence et la photodimérisation.

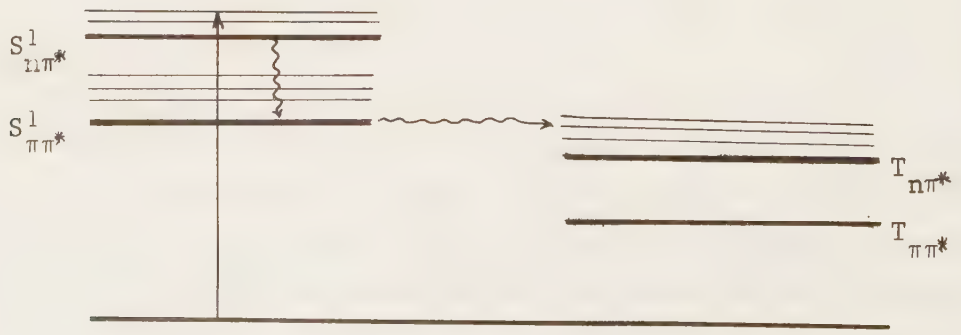


fig. 6

---

(1) J.G. FAUGERE et coll. (43) *ont montré que le composé fondant à 161-162°, isolé par P.H. GORE* (44) *est en réalité un mélange de benzoyl-9 anthracène et d'anthracène ; il s'est avéré photostable.*

(2) Travail effectué en collaboration avec J.G. FAUGERE.

5°) Les dérivés en 9 qui fluorescent en bleu (méthoxy-9, éthyl-9, etc...) ne se dimérisent pas, à l'opposé du méthyl-9 anthracène. Il semble qu'à partir d'un certain seuil, qui peut être différent suivant la série envisagée (le chloro-1 éthyl-9 anthracène se photodimérise et non l'éthyl-9 anthracène), le volume des substituants empêche les molécules de cristalliser normalement dans un système de type B.

CONCLUSION

Si ces résultats ne nous ont pas permis de trouver une relation entre la structure cristalline et l'effet péri, du moins ils étendent et corroborent ceux deB. STEVENS et paraissent en faveur d'une réaction topochimique. De plus, ils soulignent l'importance de l'excimère dans la photodimérisation.

Toutefois, leur interprétation n'est pas immédiate. Nous avons opéré sur des cristaux chromatographiés et cristallisés lentement. Il ne serait pas sans intérêt d'utiliser d'autres techniques telles que : fusion de zone, trempe, microsublimation par exemple, pour tenter d'obtenir, soit d'autres formes cristallines, soit une multiplication des défauts cristallins (ou les deux).

Par ailleurs, le dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène dont la structure est de type A, donne le dimère à l'état solide *(1)*. Signalons aussi que le cyano-9 anthracène dont la structure de type B, laissait attendre un photodimère cis, conduit en réalité au photodimère trans (40). On sait maintenant que les molécules s'agitent dans le cristal et peuvent même se retourner complètement un très grand nombre de fois par seconde ($\simeq 10^6 s^{-1}$) bien que le cristal semble rigide aux rayonnements de très grande fréquence comme les rayons X (et UV et IR).

---

(1) J.P. DESVERGNE, résultat récent.

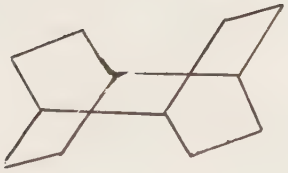
Quant à l'anthracène, de nombreuses mesures ont montré qu'il était très difficile d'obtenir des cristaux purs (41). Il se peut que des impuretés, comme l'oxygène (par exemple), empêchent la dimérisation (14).

Enfin, il faut noter la possibilité d'obtenir le photodimère du benzoyl-9 anthracène qui ne se photodimérise pas en solution.

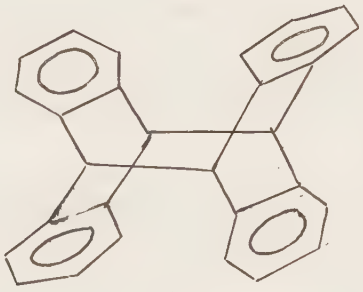
CHAPITRE IV

REACTIVITE DU SYSTEME TETRABENZOTRICYLCLODODECANE

Les seuls modèles connus du tricyclododécane (3) sont les dimères anthracéniques 4.



3



4

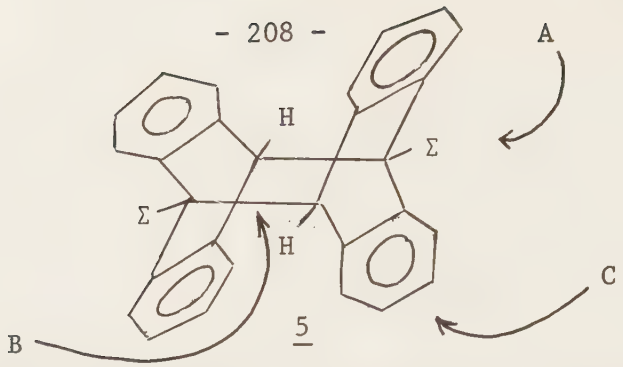
Leur réactivité a été relativement peu étudiée en raison de leur fragilité thermique et de leur faible solubilité dans les solvants organiques. L'enthalpie libre de décomposition thermique des dianthracènes est de l'ordre de 30Kcal $mole^{-1}$ et peut être nettement inférieure, selon la nature des substituants en méso (24, 25). On sait aussi que la rupture en méso peut être réalisée très facilement par photolyse (par exemple vers 2540 Å).

On peut envisager trois types de réactions :

A - le passage d'une fonction (en méso) à une autre,

B - la modification du squelette, notamment l'ouverture du cycle,

C - des réactions sur les noyaux latéraux (sans ouverture du cycle).

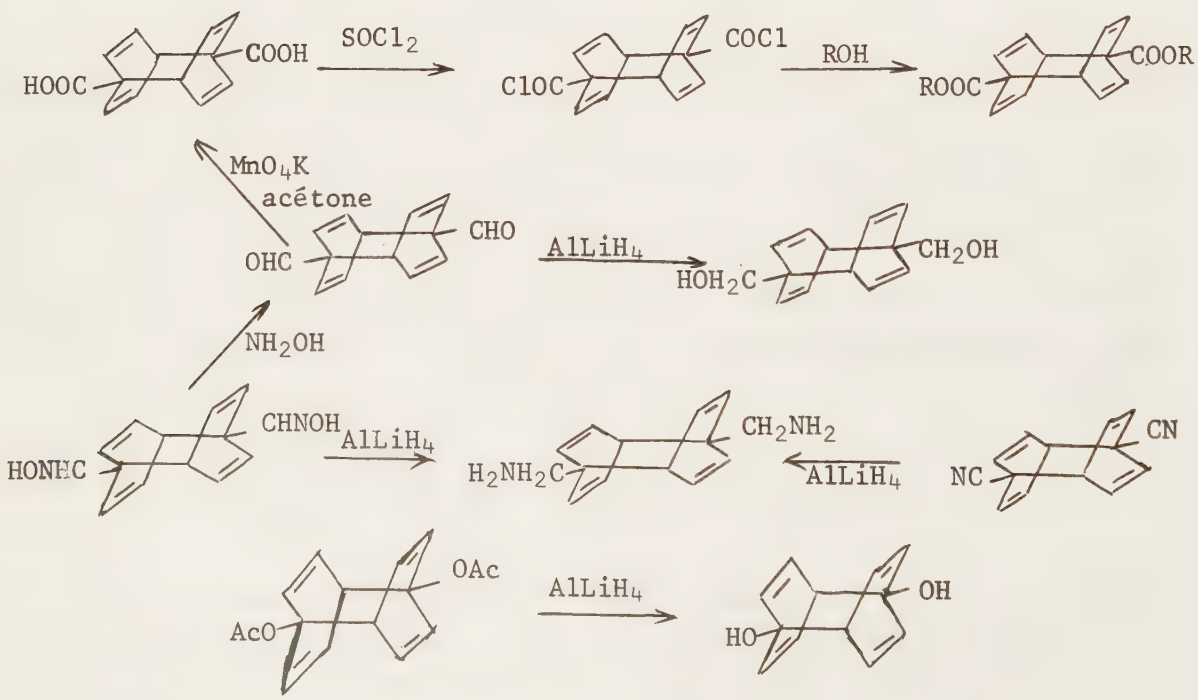


Nous considérerons, uniquement, la réactivité du diméthoxy-9,10 dianthracène sous ces trois aspects.

A / TRANSFORMATION D'UNE FONCTION EN MESO

1) Ce type de réaction a été déjà utilisé en vue de recoupement de structure (5, 45, 46), de l'obtention de dimères impossibles à obtenir photochimiquement (43) ou de synthèses visant à modifier le squelette(32)

Nous en schématisons quelques exemples ci-dessous *(1)* :



---

(1) On conviendra de ne représenter qu'une partie de la formule 5.

2) Dans notre cas, on pouvait espérer mettre en jeu la réactivité particulière de carbones tête-de-pont de systèmes polycycliques analogues au bicyclooctane.

En effet, les éthers-oxydes sont convertis en sels d'oxonium par les acides forts (H_2SO_4, $HClO_4$, HI). Les ions oxoniums sont susceptibles de subir des substitutions nucléophiles de type SN_1 ou SN_2 *(fig. 7)* (47).

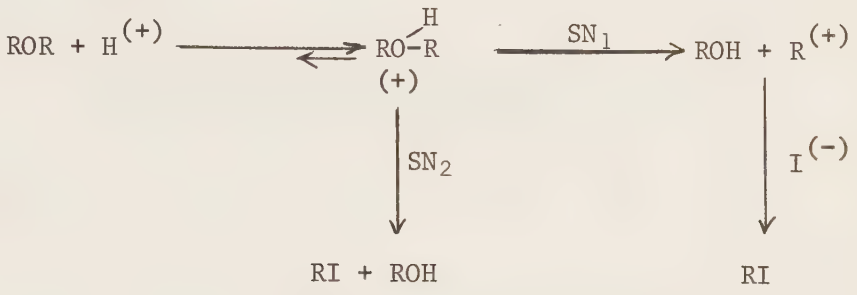
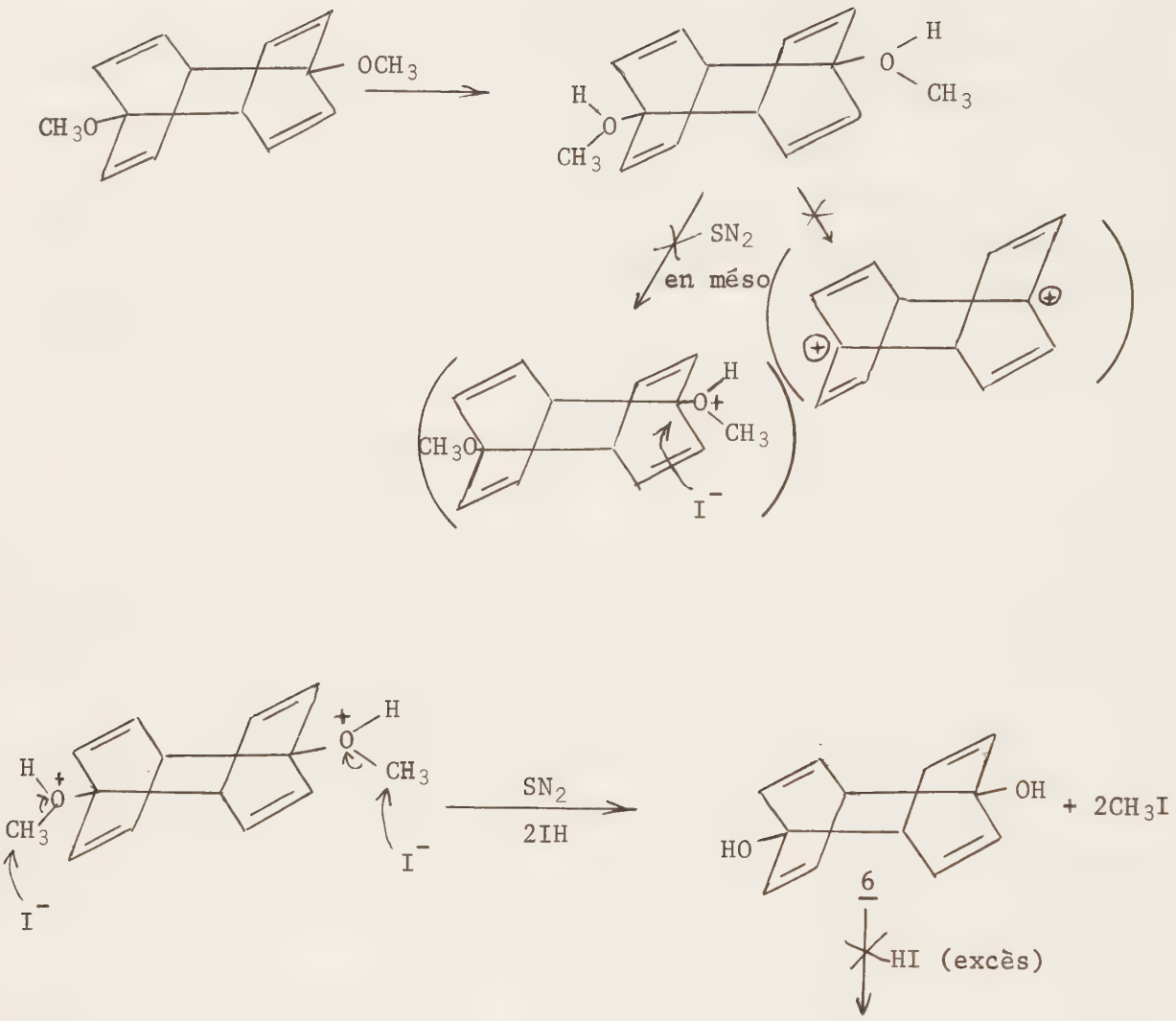


fig. 7

Pour les éthers dissymétriques contenant un groupe tertiaire, la scission se produit généralement entre ce groupe et l'oxygène, le mécanisme de type SN_1 devant être prédominant (48).

Bien que le diméthoxy-9,10 dianthracène soit un diéther bitertiaire, on pouvait penser que la scission suivrait un cours différent : en effet, les carbones méso, têtes de ponts rigides, ne peuvent se transformer que très difficilement en carbocations, ce qui interdit pratiquement le mécanisme SN_1. De plus, pour des raisons stériques évidentes, la substitution de type SN_2 sur le carbone méso est à rejeter. Il était donc permis d'envisager la transformation du diéther en diol selon le mécanisme suivant :



Pour cela, il fallait espérer que, dans nos conditions opératoires, les liaisons C-C méso seraient assez stables pour que leur rupture ne précède ou n'accompagne pas la rupture C-O prévue.

Effectivement, par ébullition d'une solution de diméthoxy-9,10 dianthracène dans l'acide acétique en présence d'un excès de HI (à 65%) pendant 5h, on obtient le diol 6 avec un rendement de 75%. (La décomposition thermique de 6 conduit avec un bon rendement à l'anthracène et à l'anthraquinone).

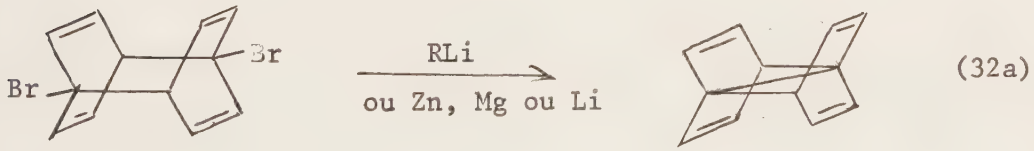
Ce dimère serait très difficile à obtenir directement par irradiation d'un mélange d'anthracène et de dihydroxy-9,10 anthracène ; ce dernier est en effet très instable.

Le diol 6 est très stable en milieu acide fort : il reste inchangé dans l'acide trifluoroacétique pur, même pendant 1h à 50°. Ce dernier résultat témoigne de la rigidité du cycle.

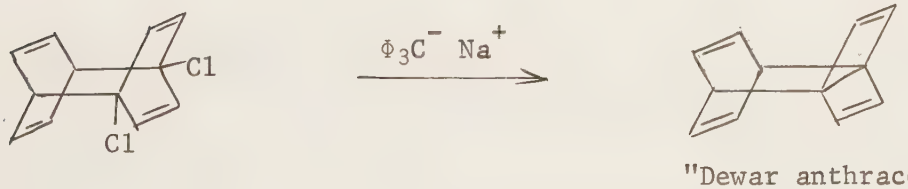
B / MODIFICATION DU SQUELETTE TRICYCLODODECANE

Travaux antérieurs :

1) Les résultats importants obtenus dans ce domaine par APPLEQUIST (32) et GREENE (24, 47) sont schématisés ci-dessous :

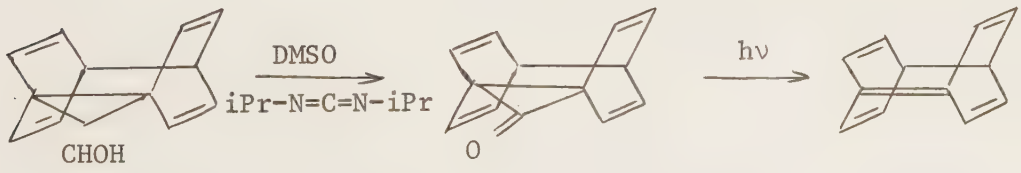


(32a)

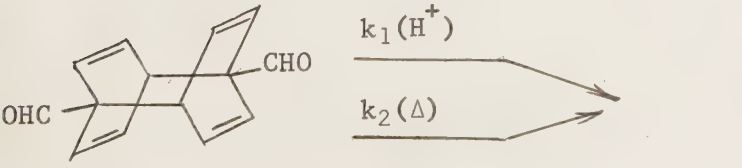


(32b)

"Dewar anthracène"



(49)



(24)

$\frac{k_1}{k_2}$ = 3 x 10^5 (à 25°)

Présente étude :

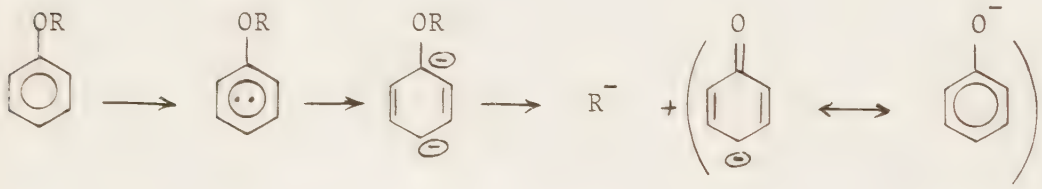
2) H. NORMANT et Th. CUVIGNY ont étudié l'action des métaux alcalins dans le HMPT sur diverses liaisons, notamment C-C et C-O.

Signalons, en particulier, la coupure d'éthers arylaliphatiques (les éthers-oxydes aliphatiques ne réagissent pas) par l'action d'un métal alcalin (K ou Na par ex.) que nous désignerons par M, sur l'anisole et l'heptyloxytriphénylméthane (50).

$$\Phi OCH_3 \xrightarrow{M,\ HMPT} \underset{75\ à\ 80\%}{\Phi\ OH}$$

$$\Phi_3C\text{-}OC_7H_{15} \xrightarrow{M,\ HMPT} \underset{73\%}{\Phi_3CH} + \underset{60\%}{C_7H_{15}OH}$$

Le mécanisme suivant a été proposé par ces auteurs pour un milieu non protonique *(1)* :



Dans le cas de l'anisole, on obtient donc le phénol à cause de la stabilisation de l'ion phénate par conjugaison.

En revanche dans le deuxième éther-oxyde, la scission a lieu entre Φ_3C et $OC\text{-}H_{15}$ car le carbanion Φ_3C^- est stabilisé par délocalisation de la charge, alors que celle-ci serait localisée sur l'oxygène pour $\Phi_3C\text{-}O^-$.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux observés par les mêmes auteurs sur les systèmes suivants où se produit aisément une rupture C-C grâce à la formation de Φ_3C^- (51, 52) :

---

(1) en milieu protonique, on observe surtout la réduction dite de BIRCH.

$\Phi_3C-C\Phi_3$, $\Phi_3C-CH_2\Phi$, Φ_3C-CH_3.

Le diméthoxy-9,10 dianthracène ressemble à l'éther-oxyde $\Phi_3C-OC_7H_{15}$ et à l'hexaphénylléthane.

Par action des métaux alcalins dans le HMPT, on peut envisager la compétition entre les deux types de rupture C-O et C-C.

a) Si la rupture C-O intervient seule, dans des conditions où la dépolymérisation thermique est exclue (température ordinaire ou basse température), on peut s'attendre à obtenir les composés suivants *(fig. 8)* :

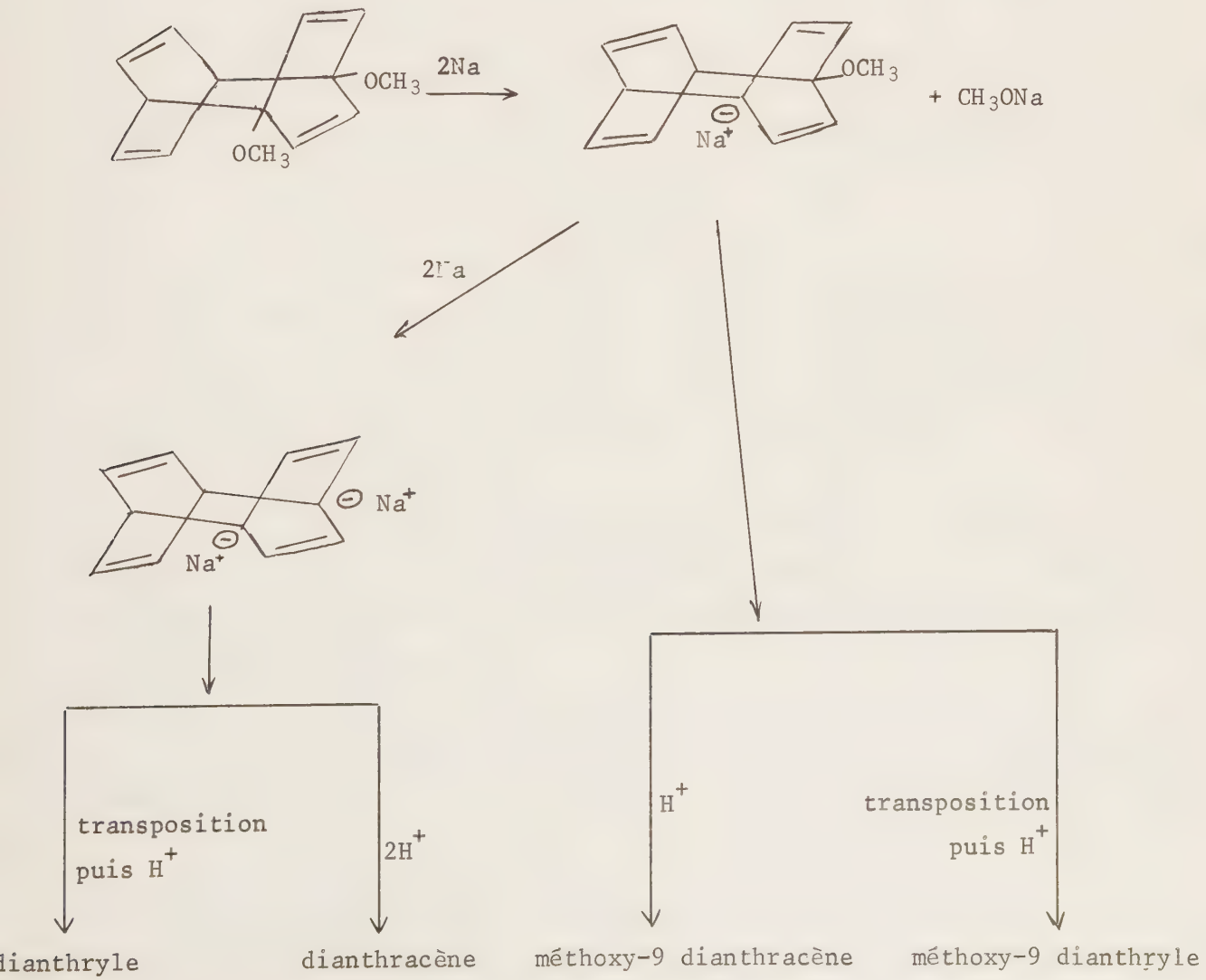


fig. 8

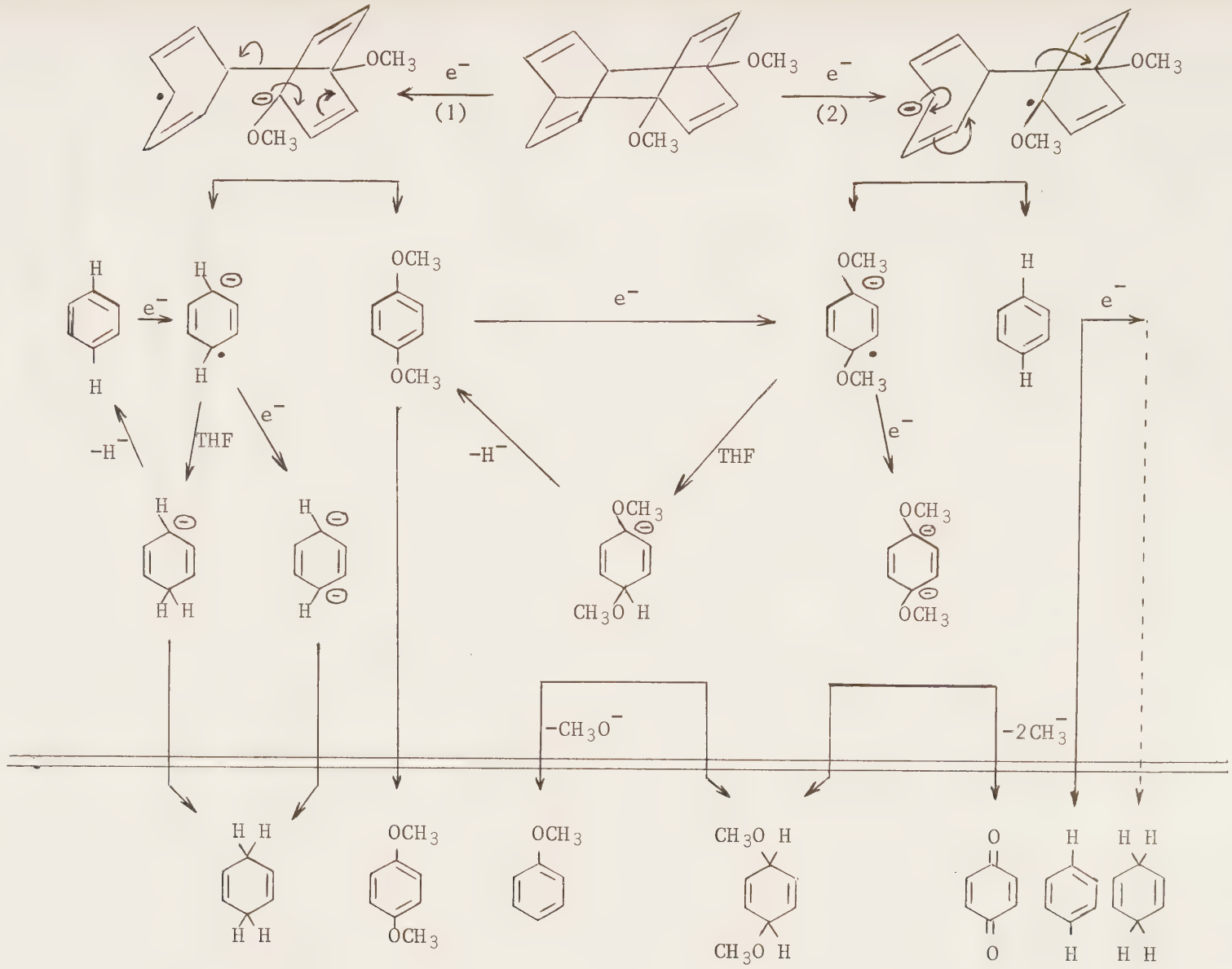


fig. 9

T A B L E A U XVII

Na (excès) dans HMPT + THF + diMeO-9,10 di A		
Produits obtenus	0,02 mole (2,08 g) 6h30mn à -25°	0,01 mole (1,04g) 3h30mn à -10°
diH-9,10 A	0,490 g	0, 400 g
anthracène (A)	0,020 g	0,020 g
MeO-9 A	traces	traces
diMeO-9,10 A	0,550 g	0,260 g
anthraquinone	-	0,050 g

b) Si la rupture débute au niveau de la liaison C-C (méso), le mécanisme suivant *(fig. 9)* permet d'envisager la formation d'un mélange de dihydro-9,10 anthracène, anthracène, diméthoxy-9,10 anthracène, méthoxy-9 anthracène, diméthoxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène et d'anthraquinone.

Par action du sodium dans le HMPT sur le diméthoxy-9,10 dianthracène dans le THF à -25° et à -10°, on a obtenu plusieurs des produits attendus (tableau XVII) qui ont été effectivement isolés après cristallisation et chromatographie *(1)*.

La présence de diméthoxyanthracène en quantité appréciable dans les produits de la réaction permet d'éliminer l'hypothèse d'une rupture

---

(1) A 25°, on isole aussi de l'anthraquinone.

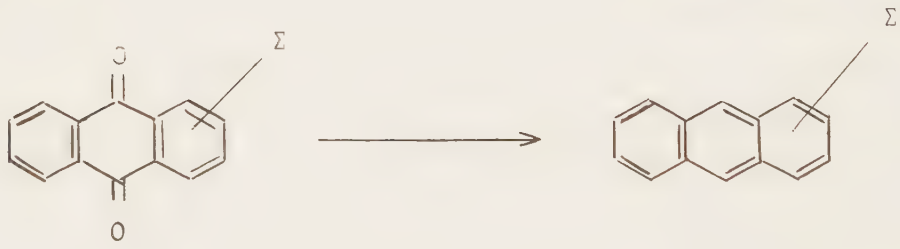
C-O dans le dimère. On doit donc admettre que la première attaque est une rupture de la liaison C-C en méso, l'intermédiaire (vraisemblablement un anion radical) évoluant selon (1) ou (2) ou les deux à la fois.

Devant la complexité du mécanisme qui exige une étude approfondie, nous n'avons pas poursuivi les essais, mais nous nous sommes contentés de soumettre les dérivés anthracéniques obtenus au même traitement ; dans ces conditions, l'anthracène est transformé en dihydro-9,10 anthracène, le diméthoxy-9,10 anthracène en anthraquinone (à température ordinaire) *(1)*.

C / REACTIONS SUR LES NOYAUX LATERAUX

Toutes les réactions sur le noyau anthracénique débutent par les sommets méso car ils sont beaucoup plus réactifs que les autres. Il est donc très difficile, en général, d'atteindre directement un composé substitué en 1 ou 2 *(2)*.

Pour obtenir ces derniers, il faut bloquer les sommets 9 et 10 ; la voie la plus générale consiste à réduire l'anthraquinone correspondante :



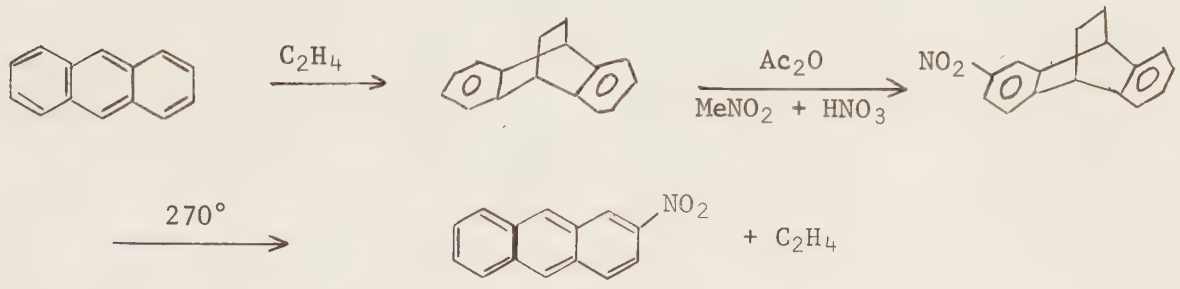
Notons que ce procédé ne convient pas pour les bromo-1 et bromo-2 anthraquinones qui perdent le brome par réduction (53).

---

(1) L'étude complète de cette réaction étendue à divers systèmes apparentés est actuellement poursuivie par P. LABANDIBAR.

(2) Sauf pour certaines réactions réversibles : FRIEDEL et CRAFTS, sulfonation.

On a récemment utilisé le blocage par un pont éthano pour effectuer une nitration en position 2. Un rétrodiène libère l'anthracénique (H. TANIDA - Brevet (54)) ; le rendement global est faible car la pyrolyse exige une température assez élevée.



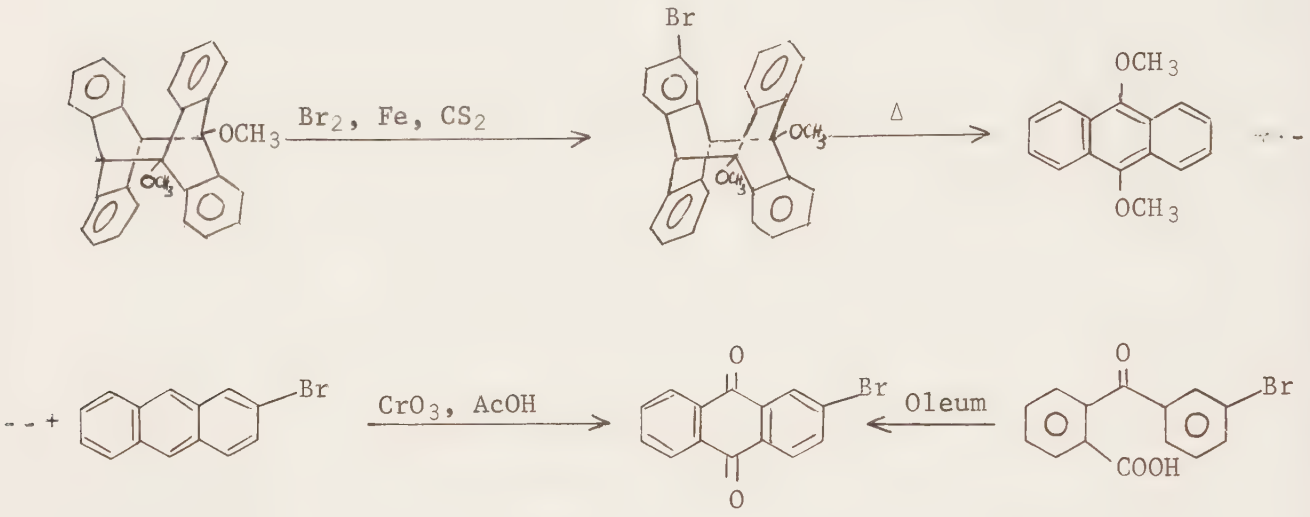
Il était raisonnable de penser qu'on éviterait cet inconvénient en utilisant un dimère assez thermostable pour subir des substitutions électrophiles sans se décomposer.

Nous décrirons trois essais sur le diméthoxy-9,10 dianthracène :

1 - Bromation
2 - Acétylation
3 - Nitration

1 - Bromation : par action du brome catalysée par le fer dans CS_2 au reflux, on obtient un dimère nouveau qu'il est impossible de séparer du dimère de départ. Après décomposition thermique, on sépare facilement le diméthoxy-9,10 anthracène d'un mélange d'anthracène et de bromo-2 anthracène ; ce dernier est séparé de l'anthracène par sa plus grande solubilité dans l'éther.

Le bromo-2 anthracène *(1)*, qui n'était pas connu *(2)*, est transformé, avec un rendement de 85%, en bromo-2 anthraquinone identifiée à un échantillon authentique.



Notons que le point de fusion et le spectre UV du bromo-2 anthracène sont très voisins de ceux du dérivé chloré.

2 - Acétylation. Elle est effectuée dans les conditions utilisées par BASSILIOS (56) pour préparer l'acétyl-1 anthracène exempt d'isomère en 2, c'est-à-dire avec du chlorure d'acétyle dans le chlorure de méthylène (+ $AlCl_3$). La température ne dépasse pas 40°.

Parmi les divers produits de la réaction décrits dans le tableau XVIII nous remarquerons surtout l'acétyl-2 anthracène (Rdt 40%).

---

(1) Il contient encore des traces d'anthracène, difficile à éliminer.

(2) Il a été signalé par ZAHRADNIK (55) sans plus de précision.

T A B L E A U XVIII

dimère de départ (en mole)	Réaction	Composés obtenus en mole (pourcentage respectif)						
		diMeO-9,10 A	A	Br-2 A	Ac-2A	Nitro-2A	MeO-9 A	Dianthronyle
$4{,}411 \times 10^{-3}$	bromation	$2{,}4 \times 10^{-3}$ (54%)	$0{,}66 \times 10^{-3}$ (15%)	$1{,}8 \times 10^{-3}$ (41%)				
1×10^{-2}	acétylation		$0{,}89 \times 10^{-3}$ (9%)		$0{,}414 \times 10^{-2}$ (41%)		$0{,}202 \times 10^{-2}$ (20%)	$0{,}144 \times 10^{-2}$
$1{,}3 \times 10^{-3}$	nitration	$1{,}13 \times 10^{-3}$ (87%)	$0{,}483 \times 10^{-3}$ (37%)			$0{,}628 \times 10^{-3}$ (48%)		

A = anthracène

3 - Nitration. On utilise les conditions de TANIDA (54) qui lui ont permis d'effectuer une mononitration de l'éthanoanthracène : HNO_3 + Ac_2O dans le nitrométhane à environ 4°C.

Après dépolymérisation du produit de la réaction et chromatographie sur alumine, on isole divers composés (tableau XVIII) parmi lesquels le nitro-2 anthracène (Rdt : 48%).

DISCUSSION

On aperçoit l'intérêt pratique de ce type de réaction pour obtenir des composés difficiles à préparer autrement comme les bromo-2 et nitro-2 anthracènes (le dimère mixte de départ est d'accès aisé).

Mais l'aspect théorique mérite aussi d'être considéré. Notons tout d'abord qu'en aucun cas on n'a obtenu de dérivé substitué en position 1. De plus, aucune substitution ne paraît s'être effectuée sur les noyaux latéraux du diméthoxy-9,10 anthracène ; c'est particulièrement frappant dans le cas de la nitration où l'on récupère 87% de diméthoxy-9,10 anthracène.

Il ne faut pas rejeter l'hypothèse d'une destruction des dérivés substitués en 1 lors de l'extraction ou de la chromatographie (quoiqu'on ne l'ait jamais observée sur l'acétyl-1 anthracène).

On peut aussi penser que pour des réactions catalysées par $FeBr_3$ ou $AlCl_3$, on observe le produit thermodynamique, c'est-à-dire le dérivé en 2 par suite d'isomérisation. Toutefois, ce ne peut être le cas pour la nitration.

Plus plausible nous semble une *attaque préférentielle en position 2*. Des résultats semblables ont été observés par P. de KOE et C. de RIJKE (57) lors de substitutions électrophiles sur le diméthyl-9,10

triptycène mais les auteurs se sont contentés d'exposer les résultats (substitution exclusive en 2).

Or, R. TAYLOR (58) et ses collaborateurs ont déterminé les facteurs de vitesse partielle de substitution électrophile (par détritiation) sur les sommets de plusieurs systèmes tendus comme le biphénylène, le benzocyclobutène, l'indane, le triptycène. Dans tous les cas, la position β du noyau benzénique est nettement plus réactive que la position α (voir par exemple *fig. 10) (1)*.

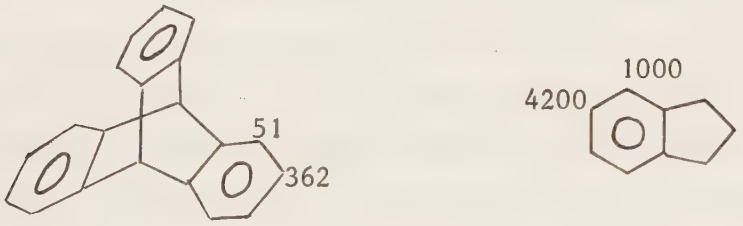


fig. 10

L'explication proposée par R. TAYLOR repose sur une différence de stabilité de l'état de transition. Dans le cas d'une substitution en α, dans l'état de transition, la liaison commune aux deux cycles présente un plus grand caractère de double liaison que dans l'état fondamental ce qui conduit à une tension accrue dans le cycle non aromatique. Ce serait l'inverse pour une substitution en β.

Cette explication semble pouvoir être appliquée au cas de l'éthanoanthracène et à celui du diméthoxy-9,10 dianthracène.

---

(1) La plus grande réactivité des sommets β du noyau benzénique de l'indane s'appelle effet Mills-Nixon.

PARTIE EXPERIMENTALE

1°) Action de l'acide iodhydrique sur le diméthoxy-9,10 dianthracène.

Diméthoxy-9,10 dianthracène	2,08 g	0,02 mole
Acide acétique	40 cm^3	
Acide iodhydrique fumant (65%)	40 cm^3 (excès)	

On chauffe au reflux du solvant, tout en agitant, pendant 5 h. Après refroidissement, on verse dans l'eau ; il précipite un composé blanc que l'on essore, sèche et cristallise dans l'alcool ; il vient des cristaux blancs, m = 1,440 g, F : 310°, de dihydroxy 9,10 dianthracène ; Rdt : 75%.

Analyse : $C_{28}H_{20}O_2$	Calc. % :	C 86,60	H 5,15	O 8,25
	Tr. % :	86,35	5,20	8,26

Décomposition thermique : 200 mg du diol précédent sont chauffés à l'aide d'un bec Bunsen, dans un long tube sous un vide de 5 à 6 mm de mercure. Le produit obtenu est alors chromatographié sur colonne de gel de silice, solvant et éluant : CCl_4, on obtient par ordre d'élution : 53mg d'anthracène soit 58%, puis 78 mg d'anthraquinone soit 72% de la quantité théorique.

2°) Action du sodium dans le HMPT sur le diméthoxy-9,10 dianthracène.

Les réactions sont effectuées dans un grignard rodé, de 250 cm^3, parfaitement sec et balayé par un courant d'argon. Le réfrigérant est relié à une colonne à chlorure de calcium. Le HMPT est distillé avant toutes les manipulations sur hydrure de calcium sous vide primaire. Le sodium est martelé sous vaseline, puis lavé dans le THF avant d'être intro-

duit dans le grignard qui contient déjà le HMPT pur si la réaction se fait à température ordinaire, ou un mélange HMPT-THF pour les réactions au-dessous de 0°. On laisse se former le complexe bleu (pendant 10mn environ) avant d'introduire, goutte à goutte, le dimère dissous dans le THF ; les réactifs sont agités pendant un temps variable selon la température, puis le mélange est versé dans une grande quantité d'eau et extrait à l'éther.

Les produits de la réaction sont séparés partiellement par cristallisation puis par chromatographie sur colonne de gel de silice, éluant : pentane-tétrachlorure de carbone. Les résultats ont été portés sur le tableau XVII. Les composés obtenus ont été identifiés à des échantillons authentiques.

3°) Bromation du diméthoxy-9,10 dianthracène

Diméthoxy-9,10 dianthracène	1,8 g	0,0044 mole
Sulfure de carbone	150cm^3	
Poudre de fer	0,3 g	
Brome	0,680g	0,0088 mole
Sulfure de carbone	20cm^3	

A la solution de dimère dans le sulfure de carbone, on ajoute la solution de brome, goutte à goutte, à température ordinaire. Un dégagement d'acide bromhydrique est mis en évidence. On porte au reflux du solvant pendant 3 h. Après lavage et évaporation du solvant, on cristallise dans un mélange tétrachlorure de carbone-pentane, il vient une première fraction, m = 0,210 g, F : 260°, qui est le dimère mixte de départ (IR, CPV). Le filtrat est chromatographié sur alumine, ce qui nous permet de séparer 0,080 g de dibromo-9,10 anthracène, identifié à un échantillon authentique, et 1,300 g d'un mélange de dimères blancs (bandes supplémentaires en IR par rapport au dimère de départ, le spectre UV est celui des dimères anthracéniques).

Le mélange de dimères (1,300g) est décomposé par chauffage sous le vide de la trompe à eau. On chromatographie sur alumine (solvant et éluant : pentane-CCl_4) et sépare ainsi un mélange d'anthracène et de bromo-2 anthracène, m = 0,612 g, du diméthoxy-9,10 anthracène, m = 0,570 g, F : 202°.

Le bromo-2 anthracène est séparé de l'anthracène grâce à sa plus grande solubilité dans l'éther. On isole m = 0,118 g d'anthracène et m = 0,462 g, F = 221°, de bromo-2 anthracène qui ne contient plus que des traces (< 1% en CPV) d'anthracène. Rendement en bromo-2 anthracène = 41 %.

Oxydation chromique du bromo-2 anthracène

0,140g de bromo-2 anthracène sont portés au reflux de 20cm^3 d'acide acétique en présence de 0,300 g d'anhydride chromique pendant 5mn. Après refroidissement, on verse dans l'eau, il précipite un composé qui après essorage est cristallisé dans un mélange acide acétique-eau. On obtient 0,131 g de cristaux blancs, F : 209°, identiques (IR, fusion du mélange, CPV) à la bromo-2 anthraquinone de synthèse ; Rdt 84%.

4°) Acétylation du diméthoxy-9,10 dianthracène

Diméthoxy-9,10 dianthracène	4,16 g	0,01 mole
Chlorure de méthylène	80cm^3	
Chlorure d'acétyle	1,57 g	0,02 mole
Chlorure de méthylène	20cm^3	
Chlorure d'aluminium	2,67 g	0,002 mole

Dans un grignard rodé de 250cm^3, on introduit les chlorures d'acétyle et d'aluminium et le chlorure de méthylène fraîchement distillé. On agite l'ensemble à 30-35°, jusqu'à complète dissolution du chlorure d'aluminium. On ajoute, goutte à goutte, la solution de dimère dans le chlorure de méthylène. Il apparaît un important dégagement d'acide chlorhydrique. On agite 2 h à température ordinaire puis porte 2 h à 40° et on

laisse encore 1 h à température ambiante. On hydrolyse sur de la glace en présence d'acide chlorhydrique, lave abondamment, sèche et évapore le solvant.

Des essais de cristallisation ne permettent pas de séparer le mélange de monomères et de dimères. On effectue alors une dépolymérisation sous vide. Une chromatographie sur gel de silice, solvant et éluant : CCl_4, nous permet de séparer par ordre d'élution:

- un mélange d'anthracène et de méthoxy-9 anthracène m = 0,860g dont on isole par cristallisation fractionnée 0,158 g d'anthracène et 0,420 g de méthoxy-9 anthracène identifié (UV, IR, fusion du mélange) à un échantillon authentique.

- 0,910 g d'acétyl-2 anthracène, F : 190°, identifié (RMN, IR, fusion du mélange) à un échantillon de synthèse, rendement en acétyl-2 anthracène : 41%.

- plusieurs composés (CPV) non identifiés, m = 0,210 g, mais ne contenant pas d'acétyl-1 anthracène .

- 0,560 g de dihydrodianthrone identifiée à un échantillon authentique (point de fusion, spectre IR).

5°) Nitration du diméthoxy-9,10 dianthracène

Diméthoxy-9,10 dianthracène	0,542 g	1,302 mole
Anhydride acétique	4 g	
Nitrométhane	1,5 ml	
Acide nitrique fumant	0,084 g	
Anhydride acétique	0,280 g	

Le dimère est dissous dans l'anhydride acétique et le nitrométhane par chauffage de la solution dans un tube à essai : l'ensemble est porté, par un bain d'eau, à une température d'environ 3-5°. On ajoute alors, goutte à goutte, l'acide nitrique fumant dilué dans l'anhydride acétique. Le tout est agité 1 h à 3-5°, gardé au réfrigérateur toute la nuit, puis à température ordinaire 3 h. On verse alors sur de la glace et extrait au

chloroforme. Après évaporation du solvant on obtient un produit brut, m = 0,530 g, qui contient un peu de composé jaune, mais qu'on ne réussit pas à isoler pur par cristallisation et par chromatographie. On procède alors à une dépolymérisation thermique sous vide, puis on chromatographie sur alumine, solvant et éluant : CCl_4. On sépare par ordre d'élution, m=0,086 g d'anthracène, soit 37% de la quantité que l'on aurait obtenue s'il n'y avait pas eu nitration, puis 0,268 g de diMeO-9,10 A soit 87% ; enfin 0,140 mg de nitro-2 anthracène, F : 172°, Rdt : 48%. En queue de cristallisation, on obtient quelques milligrammes de nitro-9 anthracène, F : 146° (produit vraisemblablement de la nitration d'un peu d'anthracène libéré par une dépolymérisation partielle du dimère de départ).

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.B. BIRKS, J.H. APPLEYARD et R. POPE - Photochem. and Photob., 1963, 2, 493-495.

2 - J.S. BRADSHAW, N.B. NIELSEN et D.P. REES - J. org. Chem., 1968, 259.

3 - M. STERN et B.K. SELINGER - Aust. J. Chem., 1968, 21, 2131-3.

4 - H.L.J. BäCKSTRöM et K. SANDROS - Acta chem. Scand., 1958, 12, 823.

5 - H. BOUAS-LAURENT - Thèse, Bordeaux, 1964.

6 - H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE - C.R. Acad. Sc., 1965, 260, 6922-5.

7 - H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE - C.R. Acad. Sc., 1967, 264, 1061-4.

8 - W.R. WARE - Survey of progress in chemistry, Ed. A.F. SCOTT, Academic press, New-York, 1968, n° 4, p. 205.

9 - J.M. ROBERTSON - Proc. Roy. Soc., A, 1951, 207, 101.

10 - B. STEVENS - Spectrochimica Acta, 1962, 18, 439.

11 - B. STEVENS et T. DICKINSON - Spectrochimica Acta, 1963, 19, 1865.

12 - B. STEVENS - Nature, 1964, 204, 876.

13 - B. STEVENS, R.R. SHARPE et S.A. EMMONS - Photochem. and Photob., 1965 4, 603.

14 - E.A. CHANDROSS et J. FERGUSON - J. chem. Phys., 1966, 45, 3564-67,3544.

15 - J.K.S. WAN, R.N. Mc CORMICK, E.J. BAUM et J.N. PITTS Jr - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4409.

16 - H. BOUAS-LAURENT, R. LAPOUYADE et J.G. FAUGERE - C.R. Acad. Sci., 1967, 265, 506-9

17 - G.M.J. SCHMIDT - Reactivity of the photoexcited organic molecule - Interscience publishers, Bruxelles, 1967, p. 227.

18 - M.D. COHEN - Organic Photochemistry - I.U.P.A.C., Butterworths, Londres, 1965, p. 567.

19 - R. LALANDE et R. CALAS - Bull. Soc. chim., a - 1960, 144.
b - 1959, 766.

20 - J.B. BIRKS et J.B. ALADEKOMO - Photochem. Photob., 1963, 2, 414.

21 - F. SARRAILLE - D.E.S., Bordeaux, 1967.

22 - J.B. BIRKS, M.D. LUMB et I.H. MUNRO - Proc. Royal Soc., 1964, 280 A, 289-97.

23 - H. BOUAS-LAURENT et C. LEIBOVICI - Bull. Soc. chim., 1967, 1847.

24 - F.D. GREENE - Bull. Soc. chim., 1960, 1356.

25 - T.M. VEMBER, V.G. MITINA et A.S. CHERKASOV - Teor. Exper. Khimii, 1968, 4, 373-8.

26 - Pour une mise au point sur la photooxydation des dérivés aromatiques voir J. RIGAUDY - Conférence plénière au 2° Symposium international sur la Photochimie, Enschede, Pays Bas, 16-22 juillet 1967 ; Pure and Applied chemistry, Butterworths, Londres, 1968, 16, n° 1, p. 169-186.

27 - K. GOLLNICK et G.O. SCHENCK - Pure and Applied chemistry, Butterworths, Londres, 1964, n° 9, p. 507-525.

28 - Ch. DUFRAISSE - Experientia Supplementum II, 1955, p. 27.

29 - H.H. WASSERMAN et P.M. KEEHN - J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 4522.

30 - Y. LEPAGE, Ann. chim., 1959, (13), 4, 1137.

31 - Mme N. ARDOIN, P. MUSCAT, R. LAPOUYADE et H. BOUAS LAURENT - C.R. Acad. Sc., 1969, 268, 340.

32 - a) D.E. APPLEQUIST, R.L. LITLE, E.C. FRIEDRICH et R.E. WALL - J. amer. chem. Soc., 1959, 86, 452.

b) D.E. APPLEQUIST et R. SEARLE - J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1389.

c) D.E. APPLEQUIST, R. SEARLE, M.D. STEINHARDT, E.C. FRIEDRICH et R.L. LITLE - J. org. Chem., 1965, 30, 2126.

33 - T.M. VEMBER - Optika i spectroscopiya, 1966, 20, 347.

34 - W.B. SMITH et B.A. SHOULDERS - J. Phys. chem., 1965, 69, 2022.

35 - W.SELINGER - Photochem. and Photob., 1969, 171-3.

36 - J.B. BIRKS - Nature, 1967, 214, 1187-9.

37 - E.A. CHANDROSS et J. FERGUSON - J. chem. Phys., 1967, 47, 2557-60.

38 - H. LEONHART et A. WELLER - Luminescence Org. Inorg. Mater., Intern. Conf., Wiley, New-York, 1961, p. 74.

39 - R.N. NURMUKHAMETOV - Optics and Spectroscopy, 1967, 23, 209.

40 - D.P. CRAIG et P. SARTI-FANTONI - Chem. Com., 1966, 742.

41 - J.B. BIRKS et I.H. MUNRO - Progress in Reaction Kinetics - Ed. G. PORTER, Pergamon Press, 1967, vol. 4, 239.

42 - J.G. FAUGERE - Thèse, Bordeaux, 1965.

43 - J. RECALDE - D.E.S., Bordeaux, 1967.

44 - P.H. GORE et J.A. HOSKINS - J. chem. Soc., 1964, 5666.

45 - R. CALAS, R. LALANDE, Mme F. MOULINES et J.G. FAUGERE - Bull. Soc. chim., 1965, 119-123.

46 - J.P. KLEIMAN - Thèse, University of Illinois, Etats Unis, 1960, 15.

47 - J.D. ROBERTS et M.C. CASERIO - Basic principles of organic Chemistry, Benjamin, 1964, 409.

48 - F.C. WHITEMORE - Organic Chemistry, D. Van Nostrand, N.Y., 2° éd., 1951, 142.

49 - N.M. WEINSHENKER, F.D. GREENE - J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 506.

50 - H. NORMANT et T. CUVIGNY - Bull. Soc. chim., 1966, 3344.

51 - T. CUVIGNY et H. NORMANT - Bull. Soc. chim., 1965, 1873.

52 - J.J. EISCH - J. org. Chem., 1963, 28, 707.

53 - E. de BARRY BARNETT et J.W. COOK - J. chem. Soc., 1925, 127, 1489.

54 - H. TANIDA - SHIONOGI et Co., Ltd. Brevet, Japon, 1967, 7455, C.A., 1967, 67, 7722.

55 - C. PARKANYI et R. ZAHRADNIK - Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 1965, 30, 4287-4296.

56 - H.F. BASSILIOS, M. SHAWKY et A.Y. SALEM - Rec. Trav. chim., Pays Bas, 1963, 82, 298-301.

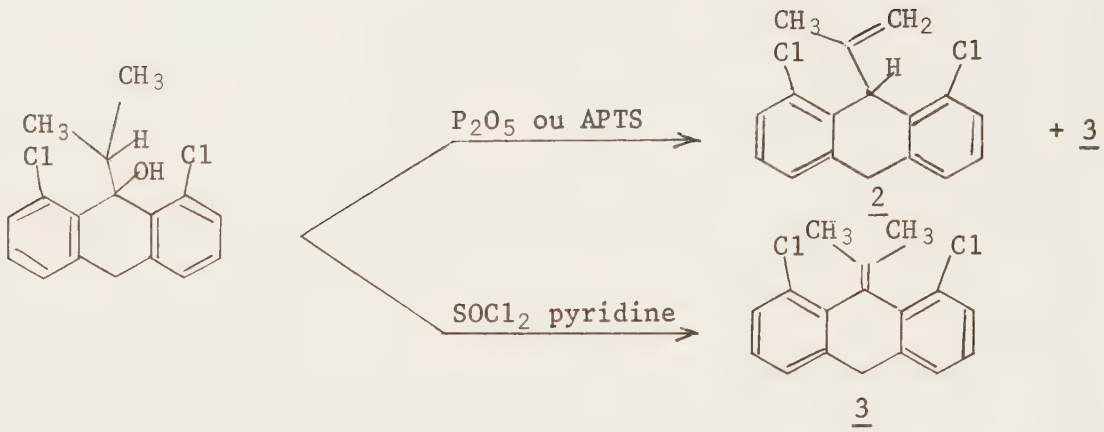
RESUME et CONCLUSION

I - L'étude physicochimique et chimique de l'interaction de divers substituants (alkyles, Cl, C≡N) situés en péri sur le noyau anthracénique nous a amené à synthétiser des modèles dont la plupart étaient inconnus.

Nous avons tout d'abord exploité la technique de réduction sélective d'anthraquinones substituées en 1 ou 1,8, la rendant applicable à la synthèse des anthrones substituées en 1 (Me, Cl, OH) ou en 4 (Cl).

L'action sur ces anthrones, d'organomagnésiens ou d'organolithiens, nous a permis d'obtenir plusieurs séries d'alkyl-9, de chloro-1 alkyl-9 et de chloro-1 alkyl-10 anthracènes (tableau p. 20).

Dans les cas précédents, l'alcool intermédiaire subit une élimination du type 1-4 pour conduire au dérivé anthracénique. Mais une forte tension en méso peut orienter la réaction vers une élimination du type 1-2, éventuellement précédée d'une transposition ; c'est ce que l'on observe dans la déshydratation du dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène : selon les réactifs, on obtient l'alcène le plus substitué (3) ou le moins substitué (2).



La cyanuration des dérivés chlorés anthracéniques, fragiles à la chaleur, exigeait une étude particulière de la méthode de cyanuration par le cyanure cuivreux (rarement utilisé pour les dérivés chlorés). Nous avons abrégé la durée de chauffage en utilisant la N-méthylpyrrolidone comme solvant et le chlorure cuivreux comme catalyseur. On a ainsi amélioré la préparation de certains mono ou dinitriles en position α et synthétisé une série de nitriles périsubstitués (tableau p. 33).

Enfin, partant de dérivés anthracéniques disubstitués en 1,4, nous avons préparé divers composés trisubstitués utiles pour l'étude des vibrateurs CH_3 et C≡N en spectroscopie infrarouge.

II - Diverses méthodes physicochimiques ont été utilisées pour l'examen de l'effet de proximité entre les substituants signalés ci-dessus.

1/ Spectroscopie UV et diffusion Rayleigh dépolarisée

La considération de couples d'isomères a permis de mettre en évidence un décalage bathochrome systématique du spectre des dérivés en-1,9 (ou 1,8,9) par rapport aux isomères en -1,10 ou (1,8,10). Grâce à un raison-

nement basé sur les résultats de la méthode de Hückel, nous avons attribué une grande partie du phénomène à la déformation moléculaire due à l'effet stérique en péri.

L'exaltation de l'anisotropie optique moléculaire des dérivés périsubstitués par rapport à leurs isomères suggère l'existence d'un recouvrement d'orbitales entre substituants qui interfèrent. Ces liaisons supplémentaires doivent être responsables d'une extraconjugaison qui se traduit, également, par un décalage bathochrome.

Ces résultats ont permis une meilleure interprétation d'autres données de la littérature (dérivés polychlorés, polyphénylés).

2/ Résonance magnétique nucléaire

Les signaux des hydrogènes (les plus proches du noyau) des groupes alkyles sont déplacés vers les champs faibles par effet péri : c'est une conséquence normale de la tension entre groupes non liés, de l'anisotropie magnétique et de l'effet de champ des substituants (pourvu que les hydrogènes soient situés dans le cône de déblindage). Ces résultats montrent que les effets précédents l'emportent sur le blindage qu'on devrait observer par suite de la déformation hors du plan des groupes alkyles.

Pour les dérivés disubstitués en -1,9, à partir d'un certain seuil de tension, apparaît une inéquivalence magnétique : c'est le cas des chloro-1 et cyano-1 néopentyl-9 anthracènes. En outre, le dédoublement du signal du CH_3 dans le spectre du fluoro-1 méthyl-9 anthracène est une preuve indéniable de l'effet de proximité, même lorsque la tension de van der Waals paraît relativement faible.

Nous avons rencontré également des exemples d'inéquivalence magnétique due à la dissymétrie moléculaire et amplifiée à la fois par l'effet stérique en péri et la présence de groupes anisotropes.

3/ Spectroscopie infrarouge

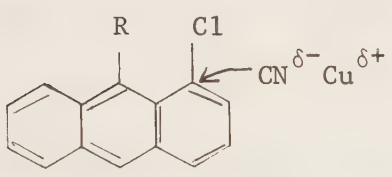
L'examen des vibrations de valence $\nu_{(CH_3)}$ montre que la conformation du méthyle dans les dérivés périsubstitués rend compte d'une déformation moléculaire ; dans le dichloro-1,8 méthyl-9 anthracène notamment, les vibrations du CH_3 s'apparentent à celles d'un dérivé aliphatique. De plus, le spectre est insensible à l'effet de température, ce qui témoigne du blocage du groupe (du moins dans l'intervalle de température considéré).

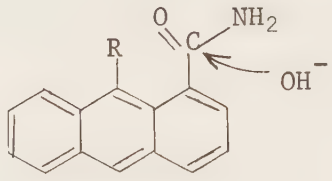
Pour la vibration $\nu_{C\equiv N}$, chaque fois qu'elle a pu être attribuée, on a noté une diminution de fréquence caractéristique de l'effet péri, qui semble en accord avec un recouvrement d'orbitales entre C≡N et les groupes voisins (alkyles ou Cl) affaiblissant le caractère de triple liaison du groupement nitrile.

Chacune des méthodes physicochimiques a permis de mettre en lumière un aspect de l'effet d'interaction en péri : grâce à la spectroscopie ultraviolette, il est possible d'apprécier dans une certaine mesure la déformation moléculaire, même faible, par le décalage bathochrome. La diffusion Rayleigh dépolarisée aide à déceler une certaine liaison entre groupes considérés classiquement comme non liés. Ce dernier point est aussi illustré en infrarouge ; dans ce domaine de vibrations, la conformation des méthyles paraît bloquée. Mais au regard de la RMN, la rotation des méthyles n'est pas suffisamment ralentie pour rendre les protons inéquivalents : en général, les signaux des CH_3 sont fins. Il faut que l'encombrement du groupe alkyle atteigne un certain seuil pour qu'apparaisse l'inéquivalence magnétique (R = néopentyle).

III - Nous avons abordé surtout deux aspects de la réactivité thermique en fonction de l'effet péri.

Celui-ci accélère la cyanuration des dérivés chlorés ; au contraire, il empêche la transformation, par hydrolyse alcaline, des amides en acides. Ces résultats s'expliquent si l'on remarque que l'attaque a lieu, dans le premier cas, sur le carbone n° 1, et dans le deuxième cas, sur un carbone de la chaîne latérale.





Signalons aussi une réaction rarement rencontrée dans la littérature : le remplacement de CN et Cl par l'hydrogène sous l'action d'hydrure de lithium aluminium :

IV - L'effet péri a été également abordé sous l'angle photochimique

Nous avons montré que, pour les couples d'isomères, les dérivés périsubstitués se photodimérisent moins vite que leurs isomères. L'hypothèse a été émise que l'effet stérique et l'effet électronique doivent être les facteurs prépondérants des différences de vitesse observées.

Cette hypothèse semble se confirmer par l'observation d'une diminution nette de vitesse dans la série des chloro-1 alkyl-9 anthracènes lorsque le volume du groupe alkyle augmente. Le chloro-1 isopropyl-9 anthracène résiste à la photodimérisation.

En revanche, la tension en péri paraît favoriser la photo-oxydation et surtout stabiliser le photooxyde obtenu.

Nous avons également établi que certains dérivés anthracéniques qui ne donnent pas de dimères vrais, conduisent aisément à des photodimères croisés.

De l'étude particulière de la photoréaction entre le diméthyl-9,10 anthracène et le cyano-9 anthracène (effet de température, de concentration, de solvant) il résulte que le dimère mixte est le produit cinétique ; il est vraisemblable que le chemin réactionnel le plus rapide passe par l'exciplexe stabilisé par transfert de charge.

L'importance de l'excimère comme état intermédiaire dans la photodimérisation a été illustrée par les relations trouvées entre la fluorescence à l'état cristallin et la photoréactivité : lorsque les dérivés fluorescent en jaune (excimère), ils se dimérisent, sauf en cas d'empêchement stérique : mais nous n'avons pas réussi à dimériser de microscristaux de fluorescence bleue (fluorescence du monomère).

Enfin, l'obtention d'un photodimère croisé, le diméthoxy-9,10 dianthracène nettement plus stable et plus soluble que les dimères connus à ce jour, nous a incité à étudier sa réactivité.

La réduction par le sodium en milieu HMPT débute par la scission des liaisons C-C en méso suivie de réactions complexes.

La substitution électrophile sur les noyaux latéraux s'effec-

tue en position 2 (acétylation, bromation, nitration). Ce résultat paraît en rapport avec l'effet Mills-Nixon. Il présente, de plus, un intérêt dans la synthèse de dérivés anthracéniques difficiles à obtenir selon une autre voie.

T A B L E DES M A T I E R E S

pages

INTRODUCTION 1

Plan 5

METHODES PHYSIQUES

Constantes physiques 1
Chromatographie 1
Moments dipolaires 3
Spectrographie UV et IR 5
Diffusion Rayleigh dépolarisée 5
Résonance magnétique nucléaire 5
Spectrométrie de masse 6

PREMIERE PARTIE - SYNTHESE DES MODELES et
DETERMINATION DE STRUCTURE

CHAPITRE I - Préparation des anthrones 9
- Chloroanthrones 10
- Méthylanthrones 12
- Fluoroanthrones 13
- Hydroxyanthrones 13
Conclusion 15

CHAPITRE II - Action des organométalliques sur les anthrones 16
- Travaux antérieurs 17
- Σ-1 alkyl-9 anthracènes 20
- Alkyl-9 dihydro-9,10 anthranols 22
- Déshydratation du dichloro-1,8 isopropyl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracènes 24

CHAPITRE III - Cyanuration des dérivés halogénés aromatiques 30

CHAPITRE IV - Dérivés anthracéniques trisubstitués 34

PARTIE EXPERIMENTALE 36

BIBLIOGRAPHIE 55

DEUXIEME PARTIE - ETUDE PHYSICOCHIMIQUE

CHAPITRE I - Spectroscopie d'absorption ultraviolette
- Spectre de l'anthracène et de ses dérivés . 58
- Couples d'isomères 67
- Dérivés disubstitués en -1,9 72
- Autres cas d'effet péri 76
- Conclusion 83
- Partie expérimentale 85

CHAPITRE II - Résonance magnétique nucléaire
- Les Σ-1 méthyl-9 anthracènes..... 87
- Les alkyl-9 anthracènes 91
- Les dérivés vinyliques aromatiques 95
- Dissymétrie moléculaire et inéquivalence magnétique 99

CHAPITRE III - Spectroscopie infrarouge
- Vibrations de valence $\nu_{C\equiv N}$ 106

CHAPITRE IV - Diffusion Rayleigh dépolarisée 110

CHAPITRE V - Moments dipolaires
- Dérivés monosubstitués 116
- Dérivés polysubstitués 117

BIBLIOGRAPHIE 121

TROISIEME PARTIE - REACTIVITE CHIMIQUE

CHAPITRE I - Dérivés chlorés
- Cyanuration comparée
. Résultats - Discussion 127
. Partie expérimentale 134
- Organomagnésiens 137

CHAPITRE II - Nitriles
- Hydrolyse basique 138
- Réduction 142

PARTIE EXPERIMENTALE 143

BIBLIOGRAPHIE 149

QUATRIEME PARTIE - REACTIVITE PHOTOCHIMIQUE DES MONOMERES ET CHIMIE DES PHOTODIMERES

- Mécanisme de la photodimérisation 152
- Etude en série anthracénique 155
- Conditions expérimentales - Considérations générales 159

CHAPITRE I - Photodimérisation vraie en solution
- Effet péri
. Couples d'isomères di et trisubstitués .. 163
. Dérivés substitués en -1,9 170
- Réactivité du chloro-1 isopropyl-9 anthracène et photooxydation 174
Partie expérimentale 177

CHAPITRE II - Photodimérisation croisée
- Synthèse 187
- Mécanisme .....
. Diméthoxy-9,10 anthracène + anthracène .. 189
. Diméthyl-9,10 anthracène + cyano-9 anthracène 192

CHAPITRE III - Photodimérisation à l'état solide
- Travaux antérieurs 198
- Résultats 201
- Discussion 202

CHAPITRE IV - Réactivité du système tricyclododécane
- Transformation d'une fonction en méso 208
- Modification du squelette tricyclododécane 211
- Réactions sur les noyaux latéraux 216
- Discussion 220
- Partie expérimentale 222

BIBLIOGRAPHIE 227

C O N C L U S I O N 231

Vu et approuvé
Bordeaux, le 28 avril 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. C A L A S